Zur Streuung eines Elektrons in einem System ungeordneter Potentiale

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Peter Thomas

aus Hanau

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Zur Streuung eines Elektrons in einem System ungeordneter Potentiale

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Peter Thomas

aus Hanau

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 8. 5. 1969

Tag der mündlichen Prüfung am 14. 5. 1969

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Madelung

Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. Ludwig

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 1

I Das Modell 3

II Die Streuung eines Elektrons an einem muffin-tin Potential 6

1.Die Streuphasen 6

2.Die Green'sche Funktion des freien Elektrons und des Atoms 11

3.Das m.t. Pseudopotential 17

III Die Streuung eines Elektrons an N Potentialen 26

1.Die Green'sche Funktion des Systems 26

2.Zusammenhang physikalischer Größen mit der Green'schen Funktion 28

IV Die Mittelung 32

1.Die Hierarchiemethode 33

2.Die Resummationsmethode 41

3.Die renormierte Wechselwirkung S und die mittlere T-Matrix T^m 46

4.Die gemittelte Zustandsdichte 49

5.Die Zustandsdichte für ein System aus m.t. Pseudopotentialen 51

6.Das gemittelte $\varepsilon_2(\omega)$ 53

V Die Näherung 56

A Die Zustandsdichte 56

1.Genäherte Ausdrücke für S, T^m und $\langle n(E) \rangle$ 56

2.s-Wellen Streuung 62

3.Die Pole 65

4.Konstante Verteilung von Punktstreuzentren 72

B Die Näherung für $\langle \varepsilon_2(\omega) \rangle$ 76

VI Zusammenfassung 78

Literaturverzeichnis 83

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0063

Einleitung

Zur Berechnung des Einelektronenspektrums in Kristallen, der Bandstruktur $E(\vec{k})$, wurden in den letzten Jahren mehrere Methoden entwickelt und auf eine große Anzahl kristalliner Festkörper mit Erfolg angewendet. Im Zusammenhang mit technischen Anwendungen interessierte man sich vor allem für das Verhalten von Elektronen in Gittern mit gestörter Symmetrie, insbesondere solchen, bei denen eine definierte Verunreinigung durch Fremdatome vorgenommen wurde. Diese sogenannte Dotierung führt bei Halbleitern zu einer Veränderung der optischen Absorptionskante und unter Umständen zu lokalisierten Energieniveaus in der verbotenen Zone. Diese Energieniveaus bilden bei einer genügend großen Konzentration der Störstellen ihrerseits ein Band. Die theoretischen Grundlagen dieser Effekte gab Bonch-Bruyevich in seinem Buch: The Electronic Theory of Heavily Doped Semiconductors.[1]

Andererseits gewannen amorphe, glasartige oder mikrokristalline Festkörper sowie Flüssigkeiten immer mehr an Interesse. Theoretische Arbeiten zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften vor allem von flüssigen Metallen wurden von Edwards [2,3,4], Beeby [5,6,7], Phariseau und Ziman [8], Ziman [9], und Lloyd [10] veröffentlicht, um nur die für uns wichtigsten zu nennen.

Das Gebiet amorpher Halbleiter wurde theoretisch vor allem von Mott [11] untersucht. Ferner existiert ein Buch von Gubanov [12], das aber im wesentlichen ältere Arbeiten zusammenfaßt.

Als letztes seien noch zahlreiche Berechnungen eindimensionaler Potentialketten erwähnt, deren Autoren die Schrödingergleichung für fest vorgegebene Anordnung von Potentialen maschinell gelöst haben.

Der physikalische Aussagewert solcher eindimensionaler Rechnungen scheint in unserem Zusammenhang allerdings fragwürdig.

In dieser Arbeit nun wurde versucht, die Eigenschaften der Elektronen, speziell die Dichte der Einelektronenzustände n(E) sowie den Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_2(\omega)$, in amorphen Stoffen mit Hilfe der Streumethoden bzw. der Methode der Green'schen Funktionen zu untersuchen.

Zunächst werden kurz die Begriffe der Streutheorie, soweit sie für uns wichtig sind, erläutert. Anschließend werden wir die für eine feste Konfiguration von Atomen berechnete Green'sche Funktion zwei verschiedener Mittelungsverfahren unterwerfen: Der Hierarchiemethode, auf die die Näherungen von Phariseau, Ziman und Ziman zurückgeführt werden können, und der Resummationsmethode, die Lloyd, Edwards und einige japanische Autoren zur Untersuchung von Mischkristallen verwenden.[13]

Es wird sich als notwendig erweisen, eine Näherung für die gemittelte Green'sche Funktion einzuführen. Diese Funktion hat Pole, die im wesentlichen die Information über das Verhalten der Elektronen in ungeordneten Potentialfeldern enthalten. In einem speziellen Modell werden wir die Pole untersuchen und daraus Schlüsse auf n(E) und $\varepsilon_2(\omega)$ ziehen. Ferner werden wir die der Methode von Phariseau und Ziman zugrundeliegende sowie unsere eigene Näherung diskutieren.

I Das Modell

Die physikalischen Eigenschaften eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit, die auf das Verhalten der Elektronen zurückgehen, sollen in dieser Arbeit in Einelektronennäherung behandelt werden. Eine ausführliche Begründung dieser Näherung für Festkörper wurde von Slater [14] gegeben. Die Vielelektroneneffekte werden pauschal dadurch berücksichtigt, daß die Potentiale der einzelnen atomaren Bausteine, in denen sich das Elektron bewegt, eine endliche Reichweite haben sollen, d.h. abgeschirmt werden durch die Gegenwart aller übrigen Elektronen. Außerdem läßt sich das Potential eines isolierten Atoms so bestimmen, daß die Austauschwechselwirkung der Elektronen dieses Atoms näherungsweise berücksichtigt wird.(Herman[15]). Das Problem besteht nun darin, die Einelektronen- Schrödingergleichung zu lösen.

$$[-\Delta + V(\vec{r}) - E]\,\psi(\vec{r}) = 0$$

(In atomaren Einheiten: Energie in ryd=$me^4/2h^2$,
Längen in $r_B=h^2/me^2$.)

$V(\vec{r})$ ist das Wechselwirkungspotential eines Elektrons mit den Bausteinen des Systems. Es läßt sich darstellen als eine Superposition von Einzelpotentialen $v_{\vec{\ell}}(\vec{r})$ an den Orten $\vec{\ell}$:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{\ell}} v_{\vec{\ell}}(\vec{r} - \vec{\ell}).$$

Ein fester Körper kann in zwei verschiedenen Phasen vorliegen, entweder als Kristall oder als amorpher Stoff. Ein Kristall ist dadurch definiert, daß sein Hamiltonoperator

$$H = -\Delta + V(\vec{r})$$

invariant ist unter Translationen um ganzzahlige Viel-

fache gewisser Gittervektoren und unter Operationen endlicher Drehgruppen. Ein Kristall besitzt Nah- und Fernordnung. Unter einem amorphen Stoff sollen alle festen und flüssigen Phasen verstanden werden, die sich durch Abwesenheit einer Fernordnung auszeichnen:

a) Kristalle mit Fehlstellen oder anderen Strukturfehlern
b) Kristalle mit Fremdatomen (Mischkristalle) ohne Überstruktur
c) Mikrokristalline Festkörper
d) Glasartige Festkörper
e) Flüssigkeiten

Wir wollen uns in dieser Arbeit auf die Fälle d) und e) beschränken.

Das Potential unseres Systems $V(\vec{r})$ soll folgenden Bedingungen genügen:

1. Es soll nur eine Atomsorte vorliegen, d.h. alle $v_\ell(\vec{r})$ sind gleich.
2. Die v sollen kugelsymmetrisch sein und

$$v(\vec{r}) = \begin{cases} v(|\vec{r}|) & |\vec{r}| < \frac{a}{2} \\ 0 & |\vec{r}| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

3. Die Potentiale v dürfen nicht überlappen, d.h. der minimale Atomabstand ist a.

Ein Potential, das den Forderungen 2) und 3) genügt, wird in der Literatur als "muffin-tin-Potential" bezeichnet. Es hat sich herausgestellt, daß ein solches m. t.-Modell zur Berechnung der Bandstrukturen von Metallen und ionisch gebundenen Halbleitern gut geeignet ist und hervorragende Ergebnisse liefert.[16] Selbst für die Elementhalbleiter Se und Te erhält man noch befriedigende Bandstrukturen[17].

In einem amorphen Stoff werden allerdings die Potentiale

gleicher Bausteine an verschiedenen Orten unterschiedliche Gestalt besitzen, vor allem bei schlecht definierter Nahordnung, Abb.1.

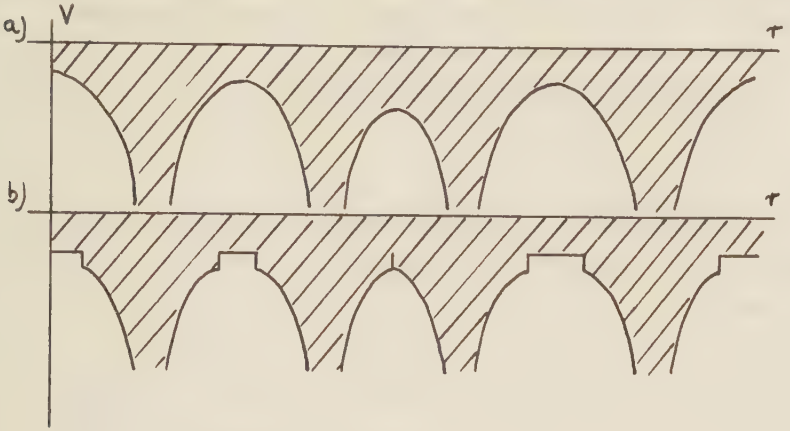


Abb.1. Eindimensionale Veranschaulichung a) des tatsächlichen Potentials und b) des m.t.-Potentials für ungeordnete Strukturen.

Unser Modell ist also von vornherein nicht in der Lage, solche Effekte exakt zu beschreiben, die auf Fluktuationen der Nahordnung zurückgehen. Andererseits gestattet die Verwendung des m.t.-Modells eine wesentliche Vereinfachung der mathematischen Ableitung von Streuvorgängen, daß die eben erwähnten unphysikalischen Züge in Kauf genommen wurden.

II Die Streuung eines Elektrons an einem m.t.-Potential

1. Die Streuphasen

Die Wellenfunktion eines Elektrons bei der Streuung an einem m.t.-Potential gehorcht der Schrödingergleichung

$$\left[-\Delta + v(r) - (E+i\varepsilon)\right] \psi_s^+(\vec{r}) = 0 \tag{II.1}$$

mit folgenden Randbedingungen

$$\lim_{r \to \infty} \psi_s^+(\vec{r}) = e^{i\vec{\alpha}\cdot\vec{r}} + f^+(\vartheta)\frac{e^{i\alpha r}}{r}$$

$$\lim_{r \to 0} \psi_s^+(\vec{r}) = 0 \tag{II.2}$$

Dabei ist $\alpha^2 = E$ und $f^+(\vartheta)$ die winkelabhängige Streuamplitude, deren Absolutquadrat gleich dem differentiellen Wirkungsquerschnitt ist. Die Streulösung ψ_s^+ muß sich also in großer Entfernung vom Streuzentrum v verhalten wie eine Überlagerung der einfallenden ebenen Welle und einer auslaufenden Kugelwelle. Die zu (II.1) adjungierte Gleichung wird gelöst von einer Wellenfunktion ψ_s^- mit einem asymptotischen Verhalten, das einer einlaufenden Kugelwelle entspricht. Wir werden im folgenden die Symbole + und - weglassen und nur für auslaufende Randbedingungen rechnen, für einlaufende lassen sich die Ergebnisse ganz analog herleiten.

Da das Potential kugelsymmetrisch ist, läßt sich ψ_s nach Kugelfunktionen entwickeln, die sich reell wählen lassen. Der Kürze halber schreiben wir $\ell, m =: L$.

Also:

$$\psi_s(\vec{r}) = \sum_L A_L\, g_L(r)\, Y_L(\hat{r})\, Y_L(\hat{\alpha}) \quad . \tag{II.3}$$

Die Partialwelle $\varphi_\ell(r)$ erfüllt dann die radiale Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + v(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - x^2\right]\varphi_\ell(r) = 0 \qquad \text{(II.4)}$$

Da $v(r)$ eine endliche Reichweite hat, gilt für die bei Null reguläre Lösung

$$\lim_{r\to\infty} \varphi_\ell(r) = \frac{1}{xr}\sin\left(xr - \frac{\pi}{2}\ell + \delta_\ell\right). \qquad \text{(II.5)}$$

Durch die Randbedingung (II.2) sind die A_ℓ und δ_ℓ festgelegt und es gilt

$$\sum_\ell A_\ell \varphi_\ell(r) Y_\ell(\hat{r}) Y_\ell(\hat{x}) - e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}} = f(\vartheta)\frac{e^{ixr}}{r} \qquad \text{(II.6)}$$

Die ebene Welle läßt sich nach Kugelfunktionen entwickeln

$$e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_\ell i^\ell j_\ell(xr) Y_\ell(\hat{r}) Y_\ell(\hat{x})$$

und für $j_\ell(xr)$ gilt asymptotisch

$$j_\ell(xr) \xrightarrow[r\to\infty]{} \frac{1}{xr}\sin\left(xr - \frac{\pi}{2}\ell\right).$$

Setzt man dieses in (II.6) ein, so erhält man aus der Bedingung, daß der Faktor vor $\frac{1}{r}e^{-ixr}$ verschwinden muß, für A_ℓ :

$$A_\ell = 4\pi i^\ell e^{i\delta_\ell} \qquad \text{(II.7)}$$

Damit lautet

$$\psi_s^+(\vec{r}) = \sum_L 4\pi i^L e^{i\delta_L} \varphi_L(r)\, Y_L(\hat{r})\, Y_L(\hat{x}) \,. \qquad \text{(II.8)}$$

Hätten wir einlaufende Randbedingungen gewählt, so hätten wir erhalten

$$\psi_s^-(\vec{r}) = \sum_L 4\pi i^L e^{-i\delta_L} \varphi_L(r)\, Y_L(\hat{r})\, Y_L(\hat{x}) \,. \qquad \text{(II.8a)}$$

Die δ_L heißen Streuphasen und sind Funktionen der Energie.

(Setzt man in (II.4) $v \equiv 0$,so bilden die sphärischen Besselfunktionen und Neumannfunktionen ein Fundamentalsystem. Dies sind elementare Funktionen, die mit den üblichen Bessel- und Neumannfunktionen zusammenhängen durch

$$j_L(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} J_{L+1/2}(x)$$

$$n_L(x) = (-1)^{L+1} \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} J_{-L-1/2}(x)$$

Sie haben das asymptotische Verhalten

$$j_L(x) \xrightarrow[x \to \infty]{} \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{\pi}{2}\ell\right)$$

$$n_L(x) \xrightarrow[x \to \infty]{} -\frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{\pi}{2}\ell\right)$$

Ein weiteres Fundamentalsystem ist etwa

$$h_L^+(x) = n_L(x) - i\, j_L(x) \quad , \quad h_L^-(x) = n_L(x) + i\, j_L(x) \qquad)$$

Eine wichtige Beziehung läßt sich aus der Wronski-Determinante zweier Lösungen $\varphi_L^{(1)}$ und $\varphi_L^{(2)}$ der Differentialgleichungen

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r}\frac{d}{dr} + v^{(1,2)}(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - \chi^2\right] \varphi_L^{(1,2)}(r) = 0$$

für die Streuphasen herleiten. Man sieht leicht, daß $x r \varphi_l(r)$ die Differentialgleichung

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + v(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - x^2\right] x r \varphi_l(r) = 0 \qquad \text{(II.4a)}$$

löst. Dann gilt der Satz (Messiah[18]):

Es seien $f_1(x)$ und $f_2(x)$ Lösungen der Differentialgleichungen

$$f_1''(x) + F_1(x) f_1(x) = 0$$

$$f_2''(x) + F_2(x) f_2(x) = 0$$

Dann ist in einem Intervall (a,b), wo F_1 und F_2 stückweise stetig sind

$$W(f_1, f_2)\Big|_a^b = \left(f_1 f_2' - f_1' f_2\right)\Big|_a^b$$

$$= \int_a^b f_1(x)\left[F_1(x) - F_2(x)\right] f_2(x)\, dx.$$

(II.9)

Setzt man nun a=0 und $b \to \infty$, so wird wegen $f_{12} = x r \varphi_l^{(1,2)}$, $\lim_{r\to 0} x r \varphi_l^{(1,2)}(r) = 0$, $\lim_{r\to\infty} x r \varphi_l^{(1,2)}(r) = \sin\left(x r - \frac{\pi}{2} l + \delta_l^{(1,2)}\right)$:

$$W(x r \varphi_l^{(1)}, x r \varphi_l^{(2)}) = x \sin\left(\delta_l^{(1)} - \delta_l^{(2)}\right)$$

$$= -x^2 \int_0^\infty \varphi_l^{(1)}(r)\left[v^{(1)}(r) - v^{(2)}(r)\right] \varphi_l^{(2)}(r)\, r^2\, dr$$

Setzt man speziell $v^{(2)} \equiv 0$, dann ist $\delta_l^{(2)} = 0$ und $\varphi_l^{(2)} \equiv j_l(x r)$ und man erhält

$$\sin\delta_l = -x \int_0^\infty \varphi_l(r)\, v(r)\, j_l(x r)\, r^2\, dr. \qquad \text{(II.10)}$$

Für m.t.-Potentiale lassen sich die Streuphasen leicht mit Hilfe der logarithmischen Ableitungen von φ_L am Rand der Potentialkugel berechnen. Es sei

$$\mathcal{L}_L = \frac{1}{\varphi_L} \frac{d}{dr} \varphi_L \Big|_{r=\frac{a}{2}} .$$

Außerhalb der Kugeln ist $v \equiv 0$ und die Lösung $\varphi_L^{(a)}$ von (II.4) eine Superposition

$$\varphi_L^{(a)}(r) = \alpha_L j_L(xr) + \beta_L n_L(xr) .$$

Für $r \to \infty$ muß gelten

$$\lim_{r\to\infty} (\alpha_L j_L + \beta_L n_L) = \frac{1}{xr} \sin(xr - \frac{\pi}{2}l + \delta_L)$$

wegen der asymptotischen Form der j_L und n_L also

$$\alpha_L \sin(xr - \tfrac{\pi}{2}l) - \beta_L \cos(xr - \tfrac{\pi}{2}l) = \sin(xr - \tfrac{\pi}{2}l + \delta_L)$$

d.h. $\alpha_L = \cos\delta_L \quad , \quad \beta_L = -\sin\delta_L$

Die Partialwelle φ_L muß am Kugelrand stetig sein, $\mathcal{L}_L$ läßt sich demnach schreiben als

$$\mathcal{L}_L = \frac{\frac{d}{dr}\left[\cos\delta_L\, j_L(xr) - \sin\delta_L\, n_L(xr)\right]}{\cos\delta_L\, j_L(xr) - \sin\delta_L\, n_L(xr)} \Bigg|_{r=\frac{a}{2}}$$

oder

$$\cot\delta_L = \frac{n_L'(xr) - n_L(xr)\,\mathcal{L}_L}{j_L'(xr) - j_L(xr)\,\mathcal{L}_L} \Bigg|_{r=\frac{a}{2}} \qquad \text{(II.11)}$$

Damit definieren wir eine in L diagonale Matrix K_L durch

$$K_L^{-1} = -x \cot\delta_L \qquad \text{(II.12)}$$

(II.10) und (II.12) sind nun dazu geeignet, $\delta_L(\varepsilon)$ für negative Energien fortzusetzen. Die j_L und n_L sind definiert für imaginäre Argumente und die Lösung φ_L für negative Energien. Im einzelnen ist

$\varkappa$	imaginär	
φ_L	reell	
$j_L(x\tau)$	$=i^L$	mal reelle Funktion
$\frac{d}{d\tau} j_L(x\tau)$	$=i^L$	"
$n_L(x\tau)$	$=i^{L+1}$	"
$\frac{d}{d\tau} n_L(x\tau)$	$=i^{L+1}$	"

Damit ist K_L für alle Energien reell. Eine eingehende Untersuchung der Funktion $\delta_L(\varepsilon)$ für negative Energien findet man bei Newton[19].

---

2. Die Green'schen Funktionen des freien Elektrons und des Atoms.

Die Lösung $\psi_s^{\pm}$ der Differentialgleichung (II.1) mit der Randbedingung (II.2) läßt sich auch berechnen aus der Integralgleichung

$$\psi_s^{\pm}(\vec{r}) = e^{i\vec{\varkappa}\vec{r}} + \int g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}')\, v(r')\, \psi_s^{\pm}(\vec{r}')\, d^3r', \tag{II.13}$$

wobei $g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}')$ der Differentialgleichung

$$\left[\Delta + E \pm i\varepsilon\right] g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \tag{II.14}$$

gehorcht. Anwendung des Operators $-\left[\Delta + E \pm i\varepsilon\right]$ auf (II.13) liefert nämlich sofort (II.1). Außerdem gehorcht die Lösung von (II.13) automatisch der richtigen Randbedingung.

Um dieses zu sehen, suchen wir zunächst die Lösung von (II.14). Multipliziert man von links mit $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ und von rechts mit $e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}'}$ und integriert über $\vec{r}$ und $\vec{r}'$, so erhält man

$$\left[-k^2+E\pm i\varepsilon\right]\int g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}')\,e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\vec{k}'\cdot\vec{r}')}\,d^3r\,d^3r' = (2\pi)^3\,\delta(\vec{k}'-\vec{k}) .$$

Die Rücktransformation in den Ortsraum liefert

$$g_0^{\pm}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}}{E\pm i\varepsilon - k^2}\,d^3k .$$

Wertet man das Integral mit Hilfe des Residuensatzes um die Pole $k=\alpha\pm i\varepsilon$ und $k=-(\alpha\pm i\varepsilon)$ aus, dann hat man

$$g_0^{\pm}(\vec{x}) = -\frac{1}{4\pi}\cdot\frac{e^{\pm i\alpha|\vec{x}|}}{|\vec{x}|} .$$

Damit lautet (II.13)

$$\psi_s(\vec{r}) = e^{i\vec{\alpha}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi}\int \frac{e^{i\alpha|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,v(r')\,\psi_s(\vec{r}')\,d^3r' .$$

Beachtet man nun, daß stets $r' < \frac{a}{2}$ ist, so läßt sich für große r $|\vec{r}-\vec{r}'|$ schreiben als

$$|\vec{r}| - \vec{e}_r\cdot\vec{r}' + O\left(\tfrac{1}{r}\right) ,$$

wobei $\vec{e}_r$ der Einheitsvektor in $\vec{r}$-Richtung ist. Im Limes $r\to\infty$ ist dann

$$\lim_{r\to\infty}\psi_s(\vec{r}) = e^{i\vec{\alpha}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi}\frac{e^{i\alpha r}}{r}\int e^{-i\alpha\vec{e}_r\cdot\vec{r}'}\,v(r')\,\psi_s(\vec{r}')\,d^3r' .$$

Der Vergleich mit (II.2) zeigt, daß $f(\vartheta)$ gegeben ist

durch

$$f(\vartheta) = -\frac{1}{4\pi}\int e^{-i\vec{x}\vec{r}'}\, v(r')\, \psi_s(\vec{r}')\, d^3r' \qquad \text{(II.15)}$$

Die Richtung von $\vec{x}$ ist die von $\vec{r}$, und ϑ der Winkel zwischen $\vec{r}$ und $\vec{r}'$. Setzt man hierin die Entwicklungen von $e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}}$ und $\psi_s(\vec{r})$ nach Kugelfunktionen ein, so erhält man wegen (II.10)

$$f(\vartheta) = -4\pi\sum_L i^L Y_L(\hat{x})\, Y_L(\hat{x}')\, i^{-L} e^{i\delta_L}\int_0^\infty j_L(xr)\, v(r)\, \varphi_L(r)\, r^2\, dr$$

$$= \frac{4\pi}{x}\sum_L Y_L(\hat{x})\, Y_L(\hat{x}')\, e^{i\delta_L}\sin\delta_L \,. \qquad \text{(II.16)}$$

$$|\vec{x}'| = |\vec{x}'| = \sqrt{E}$$

Diese beiden Gleichungen zeigen die physikalische Bedeutung der Größe $f(\vartheta)$. Sie beschreibt die elastische Streuung einer ebenen Welle $e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}}$ an einem Potential $v(r)$, wobei die Streuwelle $\psi_s(\vec{r})$ entsteht. Wir definieren daher die diesen Übergang beschreibende Streumatrix T_L durch die Gleichung

$$T_L = -\frac{1}{x} e^{i\delta_L}\sin\delta_L = e^{i\delta_L}\int_0^\infty j_L(xr)\, v(r)\, \varphi_L(r)\, r^2\, dr. \qquad \text{(II.17)}$$

In (II.12) wurde eine K-Matrix definiert, deren Zusammenhang mit der eben erwähnten T-Matrix gegeben ist durch

$$T_L^{-1} = K_L^{-1} + ix \qquad \text{(II.18)}$$

Daraus folgt, daß allein die Kenntnis der logarithmischen Ableitungen der Partialwellen φ_L am Kugelrand alle Information enthält über die elastische Streuung eines Elektrons an einem m.t.-Potential. Außerdem ist ersichtlich T_L für negative Energien reell.

Bei bestimmten negativen Energien kann T_L einen Pol besitzen. Die physikalische Bedeutung solcher Pole werden wir im folgenden zeigen. Dazu definieren wir uns durch die Integralgleichung

$$G_A^{\pm}(\vec{r},\vec{r}') = g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}') + \int g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}'')\, v(r'')\, G_A(\vec{r}'',\vec{r}')\, d^3r'' \tag{II.19}$$

eine Green'sche Funktion eines m.t.-Atoms. Durch Iteration dieser Integralgleichung und von (II.13) erhält man

$$\psi_s(\vec{r}) = e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}} + \int G_A(\vec{r},\vec{r}')\, v(r')\, e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}'}\, d^3r' \,. \tag{II.20}$$

$G_A^{\pm}(\vec{r},\vec{r}')$ erfüllt die Differentialgleichung

$$\left[-\Delta + v(r) - (E \pm i\varepsilon)\right] G_A^{\pm}(\vec{r},\vec{r}') = -\delta(\vec{r}-\vec{r}') \,, \tag{II.21}$$

denn wegen (II.14) ist

$$\left[-\Delta + v(r) - (E \pm i\varepsilon)\right] G_A(\vec{r},\vec{r}') = -\delta(\vec{r}-\vec{r}') + v(r)\, g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}')$$
$$- v(r)\, G_A^{\pm}(\vec{r},\vec{r}') + v(r) \int g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}'')\, v(r'')\, G_A^{\pm}(\vec{r}'',\vec{r}')\, d^3r''$$
$$= -\delta(\vec{r}-\vec{r}') \,,$$

wegen (II.19). Zwischen G_A und T_L besteht eine wichtige

Beziehung. Um dieselbe zu finden, bilden wir das Integral (mit $|\vec{x}|=|\vec{x}'|= E^{1/2}$)

$$\int e^{-i\vec{x}\vec{r}}\left[v(r)\delta(\vec{r}-\vec{r}') + v(r)G_A(\vec{r},\vec{r}')v(r')\right] e^{i\vec{x}'\vec{r}'}\, d^3r\, d^3r' \qquad \text{(II.22)}$$

$$= \int e^{-i\vec{x}\vec{r}}\, v(r)\,\psi_s(\vec{r})\, d^3r$$

wegen (II.20)

$$= -\frac{(4\pi)^2}{x}\sum_L Y_L(\hat{x})\, Y_L(\hat{x}')\, e^{i\delta_L}\sin\delta_L \quad \text{wegen(II.15 u. 17)}$$

$$= (4\pi)^2 \sum_L Y_L(\hat{x})\, Y_L(\hat{x}')\, T_L$$

Entwickelt man andererseits die beiden ebenen Wellen in (II.22) nach Kugelfunktionen, so hat man sofort

$$T_L = \int j_L(xr)\, Y_L(\hat{r})\left[v(r)\delta(\vec{r}-\vec{r}') + v(r)G_A(\vec{r},\vec{r}')v(r')\right] Y_L(\hat{r}')\, j_L(xr')\, d^3r\, d^3r' \qquad \text{(II.23)}$$

oder mit der Definition

$$T(\vec{r},\vec{r}') = v(r)\delta(\vec{r}-\vec{r}') + v(r)G_A(\vec{r},\vec{r}')v(r')$$

$$T_L = \int j_L(xr)\, Y_L(\hat{r})\, T(\vec{r},\vec{r}')\, Y_L(\hat{r}')\, j_L(xr')\, d^3r\, d^3r' \qquad \text{(II.24)}$$

Dabei gehen alle Integrationen nur über den Innenraum einer Potentialkugel. Nehmen wir nun an, daß T_L bei der Energie E_0 einen Pol besitzt. E_0 muß negativ sein, denn für positive Energien ist δ_L reell und T_L immer endlich. Nach (II.18) muß dann für $E=E_0=-\varkappa_0^2$ gelten

$$K_L^{-1} = -i\varkappa_0 \cot\delta_L = \varkappa_0$$

d.h. $\cot\delta_L = i$ oder $e^{-i\delta_L} = 0$.

Wir untersuchen nun die Eigenschaft der Streulösung bei der Energie E_0. Dazu betrachten wir die Wronski-Determinante eines Fundamentalsystems von (II.4a). Diese ist, da es sich um zwei Lösungen derselben Differentialgleichung handelt, unabhängig von r, läßt sich deshalb berechnen für $r \to \infty$. Eine Funktion ist gegeben durch $\varkappa r\, \varphi_L(r)$ mit

$$\lim_{r\to\infty} \varkappa r\, \varphi_L(r) = \sin\left(\varkappa r - \frac{\pi}{2}l + \delta_L\right).$$

Die zweite läßt sich so wählen, daß sie sich für $r\to\infty$ verhält wie eine sphärische Hankelfunktion:

$$\lim_{r\to\infty} \varkappa r\, f_L(r) = e^{i\left(\varkappa r - \frac{\pi}{2}l\right)}$$

Es ist also

$$W(\varkappa r\,\varphi_L, \varkappa r\, f_L) = \frac{d}{dr}\left(\sin\left(\varkappa r - \frac{\pi}{2}l + \delta_L\right)\right) e^{i\left(\varkappa r - \frac{\pi}{2}l\right)}$$

$$- \frac{d}{dr}\left(e^{i\left(\varkappa r - \frac{\pi}{2}l\right)}\right) \sin\left(\varkappa r - \frac{\pi}{2}l + \delta_L\right)$$

$$= \varkappa e^{-i\delta_L}.$$

Für $E=E_0$ ist aber laut Voraussetzung $e^{-i\delta_L} = 0$, dann müssen aber die beiden Funktionen linear abhängig sein. Da nun $\varkappa r\varphi_L$ im Nullpunkt regulär ist und $\varkappa r f_L$ für große r exponentiell verschwindet, ist φ_L bei dieser Energie

quadratintegrierbar, demnach Eigenfunktion zu einem diskreten Eigenwert E_0 der Schrödingergleichung. Nach (II.23 u. 24) hat auch G_A bei dieser Energie einen Pol. Wir sehen jetzt den Grund, weshalb wir uns im Modell auf kugelsymmetrische Potentiale endlicher Reichweite beschränkt haben. Wir brauchen nur die Streuphasen zu kennen, um die gebundenen Zustände unseres Potentials zu berechnen. Die Bedingung, daß sich die Potentiale nicht überlappen dürfen, wird erst im Kapitel über Vielfachstreuung wichtig.

---

3. Das muffin-tin Pseudopotential

Da man nun weiß, daß die Streueigenschaften und gebundenen Zustände eines m.t.-Potentials nur von der Streuphase abhängen, kann man versuchen, sich ein Pseudopotential so zu konstruieren, daß es mathematisch angenehme Eigenschaften hat und dieselben Streuphasen wie das ursprüngliche Potential besitzt. Mit einem Pseudopotential der Form

$$\Gamma_l(r) = \alpha_l \, \delta(r - \tfrac{a}{2})$$

läßt sich das erreichen. Die Radialgleichungen mit $v(r)$ und $\Gamma_l(r)$ lauten

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + v(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - x^2 \right] x r \varphi_l(r) = 0$$

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + a_l \delta(r - \tfrac{a}{2}) + \frac{l(l+1)}{r^2} - x^2 \right] x r g_l(r) = 0 \, .$$

g_l soll dieselbe Streuphase besitzen wie φ_l, nach dem Satz über die Wronski-Determinante (II.9) ist dann

$$0 = \int_0^\infty \varphi_l(r)\left[v(r) - \alpha_l\,\delta(r-\tfrac{a}{2})\right] g_l(r)\, r^2\, dr$$

Daraus bestimmt man

$$\alpha_l = \frac{\int_0^\infty \varphi_l(r)\, v(r)\, g_l(r)\, r^2\, dr}{\int_0^\infty \varphi_l(r)\,\delta(r-\tfrac{a}{2})\, g_l(r)\, r^2\, dr}$$

$$= \frac{1}{\varphi_l(\frac{a}{2})\, g_l(\frac{a}{2})\, \frac{a^2}{4}} \int_0^{a/2} \varphi_l(r)\, v(r)\, g_l(r)\, r^2\, dr .$$

Für $r \le \frac{a}{2}$ ist $g_l(r) = j_l(xr)$

und für $r \ge \frac{a}{2}$

$$\varphi_l(r) = \cos\delta_l\, j_l(xr) - \sin\delta_l\, n_l(xr) .$$

Speziell für $r = \frac{a}{2}$

$$\varphi_l(\tfrac{a}{2}) = j_l(x\tfrac{a}{2})\, \sin\delta_l \cot\delta_l'$$

mit

$$\cot\delta_l' = \cot\delta_l - \frac{n_l(x\frac{a}{2})}{j_l(x\frac{a}{2})} .$$

Damit ist (wegen (II.10))

$$\alpha_l = -\frac{\tan\delta_l'}{x\left(\frac{a}{2}\, j_l(x\frac{a}{2})\right)^2} .$$

Definiert man eine Matrix K_L' durch

$$K_L'^{-1} = -x \cot \delta_L' = K_L^{-1} + x \frac{n_L(x\frac{a}{2})}{j_L(x\frac{a}{2})}$$

so lautet das m.t.-Pseudopotential in Ortsdarstellung

$$\Gamma(\vec{r},\vec{r}') = \sum_L v_L(\vec{r})\, K_L'\, v_L^*(\vec{r}') \qquad \text{(II.25)}$$

mit

$$v_L(\vec{r}) = i^L Y_L(\hat{r}) \frac{\delta(r-\frac{a}{2})}{(\frac{a}{2})^2\, j_L(x\frac{a}{2})} \,. \qquad \text{(II.26)}$$

Dieses Potential liefert, in die Differentialgleichung

$$\int \left[-(\Delta+E)\delta(\vec{r}-\vec{r}') + \Gamma(\vec{r},\vec{r}')\right] \psi_s(\vec{r}')\, d^3r' = 0$$

eingestzt, gerade die Partialwellengleichung für φ_L .
Das Pseudopotential ist also im Gegensatz zum ursprünglichen Potential v nicht lokal und eine Funktion der Energie. Andererseits ist es, und das ist seine angenehme Eigenschaft, separabel, d.h. $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ stehen in zwei nur durch eine Summe miteinander verbundenen Funktionen. Diese Summe ist in praktischen Fällen endlich.

III Die Streuung eines Elektrons an N Potentialen

1. Die Green'sche Funktion des Systems

Wir wollen jetzt die Streuung eines Elektrons in einem System von N m.t.-Potentialen $v(\vec{r})$ im Volumen V betrachten. Die Potentiale sollen so verteilt sei, daß das System makroskopisch homogen ist, d.h. beliebige Volumina, die groß sind gegen das Volumen einer m.t.-Kugel, sollen im Mittel gleich viele Potentiale enthalten. Der Abstand zwischen je zwei Potentialzentren darf a nicht unterschreiten. Ferner lassen wir N und V so gegen Unendlich gehen, daß die Dichte N/V konstant bleibt. Die Wellenfunktion eines Elektrons in diesem System ist dann gegeben als Lösung der Schrödingergleichung

$$\left[-\Delta + V(\vec{r}) - E \mp i\varepsilon\right] \Psi^{\pm}(\vec{r}) = 0 \,, \tag{III.1}$$

mit $$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{\ell}} v(|\vec{r} - \vec{\ell}|) \,,$$

wobei $\vec{\ell}$ die Ostsvektoren der Streuzentren v sind, für die gilt

$$|\vec{\ell}_i - \vec{\ell}_j| > a \qquad \text{für alle} \qquad i \neq j$$

Die der Differentialgleichung (III.1) äquivalente Integralgleichung lautet

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}} + \int g_0(\vec{r} - \vec{r}')\, V(\vec{r}')\, \Psi(\vec{r}')\, d^3r' \,. \tag{III.2}$$

Iteriert man dieselbe, so erhält man

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}} + \int G(\vec{r},\vec{r}')\, V(\vec{r}')\, e^{i\vec{x}\cdot\vec{r}'}\, d^3r' ,$$

(III.3)

wobei die Green'sche Funktion des Systems G definiert ist durch

$$G^{\pm}(\vec{r},\vec{r}') = g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}') + \int g_0^{\pm}(\vec{r}-\vec{r}'')\, V(\vec{r}'')\, G^{\pm}(\vec{r}'',\vec{r}')\, d^3r'' .$$

(III.4)

Sie erfüllt die Differentialgleichung

$$\left[-\Delta + V(\vec{r}) - E \mp i\varepsilon\right] G^{\pm}(\vec{r},\vec{r}') = -\delta(\vec{r}-\vec{r}') .$$

(III.5)

(Analog zu (II.21))
So wie die Pole der Green'schen Funktion G_A eines Atoms die gebundenen Zustände des zugehörigen Potentials lieferten, erhalten wir die Eigenzustände des ganzen Systems aus den Polen von G .

Wir wenden uns nun der Berechnung von G zu. Dazu iterieren wir (III.4) und setzen $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{\ell}} v(|\vec{r}-\vec{\ell}|)$ ein:

$$G(\vec{r},\vec{r}') = g_0(\vec{r}-\vec{r}') + \sum_{\vec{\ell}} \int g_0(\vec{r}-\vec{r}'')\, v(|\vec{r}''-\vec{\ell}|)\, g_0(\vec{r}''-\vec{r}')\, d^3r''$$

$$+ \sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}'} \int g_0(\vec{r}-\vec{r}'')\, v(|\vec{r}''-\vec{\ell}|)\, g_0(\vec{r}''-\vec{r}''')\, v(|\vec{r}'''-\vec{\ell}'|)\, g_0(\vec{r}'''-\vec{r}')\, d^3r''\, d^3r'''$$

+

$$+\sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}',\vec{\ell}''}\int\cdots\cdots+\cdots\cdots\,.$$

Durch Variablentransformation $\vec{r}''-\vec{e}=\vec{\varrho}$, ...

$$=g_0(\vec{r}-\vec{r}')+\sum_{\vec{\ell}}\int g_0(\vec{r}-\vec{e}-\vec{\varrho})\,v(\varrho)\,g_0(\vec{\varrho}+\vec{\ell}-\vec{r}')\,d^3\varrho$$

$$+\sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}'}\int g_0(\vec{r}-\vec{e}-\vec{\varrho})\,v(\varrho)\,g_0(\vec{\varrho}-\vec{\varrho}'+\vec{e}-\vec{e}')\,v(\varrho')\,g_0(\vec{\varrho}'+\vec{\ell}'-\vec{r}')\,d^3\varrho\,d^3\varrho'$$

$$+\sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}',\vec{\ell}''}\int\cdots\cdots+\cdots\cdots\,.$$

Die Integrationen laufen jetzt jeweils nur noch über eine m.t.-Kugel. Faßt man alle die Summanden zusammen, die nur ein $\vec{\ell}$ enthalten, also

$$\sum_{\vec{\ell}}\int g_0(\vec{r}-\vec{e}-\vec{\varrho})\,v(\varrho)\,g_0(\vec{\varrho}+\vec{e}-\vec{r}')\,d^3\varrho$$

$$+\sum_{\vec{\ell}}\int g_0(\vec{r}-\vec{\ell}-\vec{\varrho})\,v(\varrho)\,g_0(\vec{\varrho}-\vec{\varrho}')\,v(\varrho')\,g_0(\vec{\varrho}'+\vec{\ell}-\vec{r}')\,d^3\varrho\,d^3\varrho'$$

$$+\sum_{\vec{\ell}}\int\cdots\cdots+\cdots\cdots\,.$$

so erhält man mit der Definition (II.24)

$$=\sum_{\vec{\ell}}\int g_0(\vec{r}-\vec{\ell}-\vec{\varrho})\,T(\vec{\varrho},\vec{\varrho}')\,g_0(\vec{\varrho}'+\vec{\ell}-\vec{r}')\,d^3\varrho\,d^3\varrho'\,.$$

Dann ist

$$G(\vec{r},\vec{r}')=g_0(\vec{r}-\vec{r}')+\sum_{\vec{\ell}}\int g_0(\vec{r}-\vec{\ell}-\vec{\varrho})\,T(\vec{\varrho},\vec{\varrho}')\,g_0(\vec{\varrho}'+\vec{\ell}-\vec{r}')\,d^3\varrho\,d^3\varrho'$$

+

$$+\sum_{\vec{\ell}\neq\vec{\ell}'}\int g_0(\vec{r}-\vec{\ell}-\vec{\varrho}')\,v(\varrho')\,g_0(\vec{\varrho}-\vec{\varrho}'+\vec{\ell}-\vec{\ell}')\,v(\varrho')\,g_0(\vec{\varrho}'+\vec{\ell}'-\vec{r}')\,d^3\varrho\,d^3\varrho'$$

$$+\sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}',\vec{\ell}''}\int \ldots\ldots + \ldots\ldots .$$

(nicht alle gleich)

Im vierten Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung kann $\vec{\ell}=\vec{\ell}'$, oder $\vec{\ell}'=\vec{\ell}''$ sein, ebenso können in allen höheren Gliedern mehrere nebeneinanderstehende $\vec{\ell}$ gleich sein. Diese Terme lassen sich wieder ausklammern und aufsummieren. Man erhält als Ergebnis

$$G(\vec{r},\vec{r}') = g_0(\vec{r}-\vec{r}') + \sum_{\vec{\ell}}\int g_0(\vec{r}-\vec{\ell}-\vec{\varrho})\,T(\vec{\varrho},\vec{\varrho}')\,g_0(\vec{\varrho}'+\vec{\ell}-\vec{r}')\,d^3\varrho\,d^3\varrho'$$

$$+\sum_{\vec{\ell}\neq\vec{\ell}'}\int g_0(\vec{r}-\vec{\ell}-\vec{\varrho})\,T(\vec{\varrho},\vec{\varrho}')\,g_0(\vec{\varrho}'-\vec{\varrho}''+\vec{\ell}-\vec{\ell}')\,T(\vec{\varrho}'',\vec{\varrho}''')\,g_0(\vec{\varrho}'''+\vec{\ell}'-\vec{r}')\,d^3\varrho\ldots d^3\varrho'''$$

$$+\sum_{\vec{\ell},\vec{\ell}',\vec{\ell}''}\int \ldots\ldots + \ldots\ldots .$$

$$\vec{\ell}\neq\vec{\ell}',\quad \vec{\ell}'\neq\vec{\ell}'' \qquad \text{(III.6)}$$

In den Summen dürfen jetzt natürlich keine benachbarten, d.h. in einem g_0 stehenden $\vec{\ell}$ gleich sein. Alle diese Terme sind bereits in $T(\vec{\varrho},\vec{\varrho}')$ berücksichtigt. Es wäre

angenehm, wenn man die Integrationen über die Kugeln gemäß (II.24) ausführen könnte. Man hätte dann nur noch eine Reihe von Matrixprodukten aufzusummieren. Das ist möglich. Die Green'sche Funktion g_0 läßt sich, da sie die Differentialgleichung (II.14) erfüllt, entwickeln nach Kugelfunktionen:

$$g_0(\vec{r}-\vec{r}') = \varkappa \sum_L j_L(\varkappa r_<)\, h_L^+(\varkappa r_>)\, Y_L(\hat{r})\, Y_L(\hat{r}')$$

Dabei bedeuten $r_<$ und $r_>$ den Betrag des kürzeren bzw. längeren Vektors $\vec{r}$ oder $\vec{r}'$. Für $g_0(\vec{\rho}-\vec{\rho}'+\vec{e}-\vec{e}')$ gilt deshalb

$$g_0(\vec{\rho}-\vec{\rho}'+\vec{e}-\vec{e}') = \varkappa \sum_L j_L(\varkappa|\vec{\rho}-\vec{\rho}'|)\, h_L^+(\varkappa|\vec{e}-\vec{e}'|)\, Y_L(\widehat{\vec{\rho}-\vec{\rho}'})\, Y_L(\widehat{\vec{e}-\vec{e}'}),$$

denn es ist stets $|\vec{\rho}-\vec{\rho}'| < |\vec{e}-\vec{e}'|$. Hier geht die Bedingung ein, daß die Kugeln nicht überlappen dürfen. Für $j_L(\varkappa|\vec{\rho}-\vec{\rho}'|)\, Y_L(\widehat{\vec{\rho}-\vec{\rho}'})$ läßt sich schreiben

$$= \frac{1}{4\pi i^L} \int e^{i\vec{\varkappa}(\vec{\rho}-\vec{\rho}')}\, Y_L(\hat{\varkappa})\, d\Omega_{\vec{\varkappa}}$$

$$= 4\pi i^{-L} \sum_{L'L''} j_{L'}(\varkappa\rho)\, Y_{L'}(\hat{\rho})\, i^{L'}\, j_{L''}(\varkappa\rho')\, Y_{L''}(\hat{\rho}')\, i^{-L''} \int Y_L(\hat{\varkappa})\, Y_{L'}(\hat{\varkappa})\, Y_{L''}(\hat{\varkappa})\, d\Omega_{\vec{\varkappa}}.$$

Das Integral über die drei Kugelfunktionen ist ein Clebsch Gordan Coeffizient, für den gewisse Auswahlregeln bezüglich L, L' und L'' gelten[20]. Definiert man noch eine Matrix $G_{LL'}(\vec{e}-\vec{e}')$ durch

$$G_{LL'}(\vec{e}-\vec{e}') = \begin{cases} 4\pi\varkappa \sum_{L''} C_{LL'L''}\, i^{L''}\, h_{L''}^+(\varkappa|\vec{e}-\vec{e}'|)\, Y_{L''}(\widehat{\vec{e}-\vec{e}'}), & \vec{e} \neq \vec{e}' \\ 0, & \vec{e} = \vec{e}' \end{cases} \qquad \text{(III.7)}$$

so wird

$$g_0(\vec{\varrho}-\vec{\varrho}'+\vec{\ell}-\vec{\ell}') = \sum_{LL'} i^{L-L'} j_L(x\varrho)\, Y_L(\hat{\varrho})\, G_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\, j_{L'}(x\varrho')\, Y_{L'}(\hat{\varrho}').$$

(III.8)

Die in (III.6) am Rand stehenden Funktionen lassen sich so leider nicht entwickeln, da $|\vec{r}|$ jeden beliebigen Wert annehmen kann. Statt dessen schreiben wir

$$g_0(\vec{r}-\vec{\ell}-\vec{\varrho}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{\ell}-\vec{\varrho})}}{E+i\varepsilon-k^2}\, d^3k$$

$$= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \sum_L i^L Y_L(\hat{\varrho}) \int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{\ell})}\, j_L(k\varrho)\, Y_L(\hat{k})}{E+i\varepsilon-k^2}\, d^3k$$

Damit erhalten wir für die Green'sche Funktion des Systems den Ausdruck

$$G(\vec{r},\vec{r}') = g_0(\vec{r}-\vec{r}') + \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6} \sum_{\vec{\ell},L} \int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{\ell})}\, Y_L(\hat{k})}{E+i\varepsilon-k^2}\, T_L(k,k') \frac{Y_L(\hat{k}')\, e^{-i\vec{k}'(\vec{r}'-\vec{\ell})}}{E+i\varepsilon-k'^2}\, d^3k\, d^3k'$$

$$+ \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6} \sum_{\substack{LL' \\ \vec{\ell}\,\vec{\ell}'}} \int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{\ell})}\, Y_L(\hat{k})}{E+i\varepsilon-k^2}\, T_L(k,x) \Big[G_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') + \sum_{L''\vec{\ell}''} G_{LL''}(\vec{\ell}-\vec{\ell}'')\, T_{L''} G_{L''L'}(\vec{\ell}''-\vec{\ell}') + \cdots \Big] T_{L'}(x,k') \frac{Y_{L'}(\hat{k}')\, e^{-i\vec{k}'(\vec{r}'-\vec{\ell}')}}{E+i\varepsilon-k'^2}\, d^3k\, d^3k'.$$

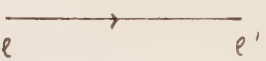
(III.9)

Dabei ist

$$\delta_{LL'} T_L(k,k') = i^{L'-L} \int j_L(kr) Y_L(\hat{r}) T(\vec{r},\vec{r}') Y_{L'}(\hat{r}') j_{L'}(k'r') d^3r\, d^3r'$$

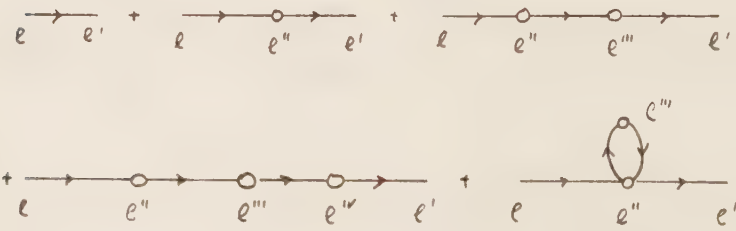
Das Integral ist diagonal in L, wie man sich leicht überzeugt, wenn man in $T(\vec{r},\vec{r}')$ alle g_0 nach Kugelfunktionen entwickelt und die Winkelintegrationen ausführt. Alle Größen in (III.9) sind, außerhalb der eckigen Klammer, leicht zu berechnen. Das Problem liegt in der Behandlung der Reihe in der Klammer. Um sich Schreibarbeit zu sparen, führt man eine abgekürzte Schreibweise ein, nach folgender Vorschrift:

Für eine Matrix $G_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')$ schreibt man



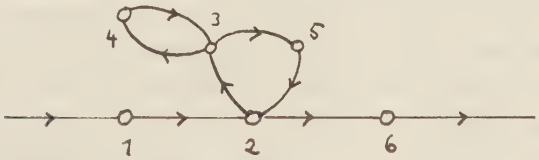
und für eine T-Matrix T_L

Die ersten Glieder in der eckigen Klammer lassen sich dann ausdrücken durch die Diagramme



Über alle inneren $\vec{\ell}$ und L ist zu summieren, Diagramme der Form , in denen eine G-Linie zum selben Punkt zurückkehrt, dürfen nicht vorkommen, sie sind bereits in T_L enthalten.

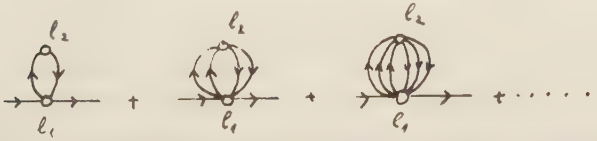
Nach Lloyd führen wir noch folgende Bezeichnungen ein: Ein Punkt o heiße "Atom", eine Linie ⟶ eine "(freie) Elektronenlinie". Ein Atom heißt Artikulationsatom erster Art (AA1), wenn man durch Halbierung desselben zwei getrennte Diagrammteile bekommt, wovon mindestens ein Teil keine offenen Enden hat. In dem Diagramm



z.B. sind die Atome 2 und 3 AA1.
Ein Atom heiße "Artikulationsatom zweiter Art (AA2)", wenn das Diagramm bei dessen Teilung in zwei getrennte Teile zerfällt, die beide offene Enden besitzen.

Die einzelnen Diagramme haben folgende physikalische Bedeutung:

⟶o⟶ repräsentiert die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Potential, bei der die Energie erhalten bleibt.
Die unendliche Reihe der Diagramme



gibt die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Cluster von zwei Atomen an den Stellen $\vec{\ell}_1$ und $\vec{\ell}_2$ wieder. Im allgemeinen beschreibt die Summe aller Diagramme mit n Atomen an den Stellen $\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_n$ die Wechselwirkung des Elektrons mit diesem Cluster. So wie die Pole der T-Matrix T_L die gebundenen Zustände eines Atoms angeben, so liefern die Pole eines solchen Clusterdiagrammes die gebundenen Zustände dieses speziellen Clusters.D.h. die Eigenwerte des ganzen Systems haben wir dann gefunden, wenn es uns gelungen ist, die Energien zu bestimmen,

bei denen die Summe aller Terme in der Klammer divergiert. Die Energien der Einelektronen-Eigenzustände eines Systems von m.t.-Potentialen scheinen also nur abzuhängen vom asymptotischen Verhalten der Partialwellen eines einzelnen Potentials, d.h. von den Streuphasen δ_l . Ein Potential ist aber durch seine Streuphasen nicht eindeutig bestimmt, wie wir im Abschnitt über m.t.-Pseudopotentiale gesehen haben. (Tatsächlich lassen sich noch weitere Pseudopotentiale angeben, die dieselben Streuphasen besitzen (Lloyd[21], Treusch[22])). Im nächsten Kapitel werden wir unsere Vermutung explizit durch Berechnung der Zustandsdichte bestätigen.

---

2. Zusammenhang physikalischer Größen mit der Green'schen Funktion

a) Die Zustandsdichte

Die Anzahl von Einelektronenzuständen eines Systems in dem kleinen Energieintervall dE ist gegeben durch

$$n(E)\,dE = \frac{1}{V} \sum_m \int (E - \bar{E}_m)\, d\bar{E} .$$

n(E) heißt die Zustandsdichte. Sie ist gegeben durch den Imaginärteil der Green'schen Funktion. Denn G läßt sich in Spektraldarstellung schreiben als

$$G(\vec{x},\vec{y}) = \sum_m \frac{\psi_m^*(\vec{x})\,\psi_m(\vec{y})}{E + i\varepsilon - \bar{E}_m}$$

wobei ψ_n und E_n die Eigenfunktionen und -werte des zugehörigen Hamiltonoperators sind. n läuft über das diskrete und kontinuierliche Spektrum von H. Die Spur ist unabhängig von der Darstellung, speziell in

Energiedarstellung geschrieben ist

$$-\frac{1}{\pi V}\,\mathrm{Sp}\,\mathrm{Im}\,G = -\frac{1}{\pi V}\sum_n \mathrm{Im}\,\frac{1}{\bar{E}+i\varepsilon-\bar{E}_n}$$

$$= \frac{1}{V}\sum_n \delta(\bar{E}-\bar{E}_n)$$

$$= n(E) \qquad \text{(III.10)}$$

gerade gleich der Zustandsdichte.

b) Der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante.
Um den Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante, $\varepsilon_2(\omega)$, in Einelektronennäherung zu bestimmen, benötigt man die Kenntnis der Übergangswahrscheinlichkeit aus einem besetzten Energieintervall dE_a in ein leeres Intervall dE_e für ein Elektron unter dem Einfluß des elektromagnetischen Wechselfeldes des Lichtes. Unter Vernachlässigung des Photonenimpulses erhält man aus der zeitabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung[23]

$$\omega^2\varepsilon_2(\omega) = \frac{\alpha'}{V}\int d\bar{E}_a\, d\bar{E}_e\, n(\bar{E}_a)\, n(\bar{E}_e)\sum_{i,j} |\langle a,i|\vec{e}\cdot\vec{P}|e,j\rangle|^2 f(\bar{E}_a,\bar{E}_e).$$

(α' ist eine energieunabhängige Konstante)
Die Energie des Photons ist ω , $n(E_a)$ und $n(E_e)$ sind die Zustandsdichten im besetzten bzw. leeren Energiebereich, $\langle a,i|$ und $\langle e,j|$ die Eigenfunktionen zu den Eigenwerten E_a und E_e . $f(\bar{E}_a,\bar{E}_e)$ ist die Verteilungsfunktion der Elektronen. Da wir stets beim absoluten Nullpunkt der Temperatur rechnen, nimmt diese Funktion nur die Werte 0 oder 1 an. Wir berücksichtigen sie dadurch, das wir die Grenzen der Energieintegration so festsetzen, daß E_a im besetzten und E_e im leeren Gebiet liegt. Ist ein Eigenwert entartet, so wird zusätzlich noch über den Entartungsparameter i,j summiert. $\vec{e}$ ist der Polarisationsvektor der Lichtwelle und $\vec{P}$ der Impulsoperator.

Tauc[24] hat in nullter Näherung die Matrixelemente konstant angenommen

$$|\langle a|\vec{e}\cdot\vec{P}|e\rangle| = \text{const},$$

und so für $\varepsilon_2(\omega)$ erhalten

$$\omega^2\varepsilon_2(\omega) = \text{const}\cdot\int_{E_1}^{E_2} dE\; n(E)\,n(E+\omega)$$

Liegt zwischen den mit Elektronen besetzten und unbesetzten Eigenwerten eine Energielücke der Breite E_g, dann setzt die Absorption erst bei Energien $\omega \geq E_g$ ein. Die Form der dadurch definierten Absorptionskante läßt sich qualitativ bereits mit dieser Formel beschreiben, wenn man bestimmte Zustandsdichten an den Bandrändern zugrundelegt.

Sind die Potentiale im Ortsraum streng gitterperiodisch angeordnet, dann kann man dem sich darin bewegenden Elektron einen Quasiimpuls $\vec{k}$ zuordnen, der mit der Energie des Elektrons durch die Bandstruktur $E(\vec{k})$ verknüpft ist. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind Blochwellen,

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

mit gitterperiodischem $u_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Die Summe über die Entartungsparameter in der Gleichung für die Übergangswahrscheinlichkeit wird dann zu Integralen über $\vec{k}$ und $\vec{k}'$. Die in den Matrixelementen enthaltene Ortsintegration liefert eine δ -Funktion

$$\delta(\vec{k}-\vec{k}').$$

Daraus folgt, daß bei der Absorption eines Photons ein (Dipol) Übergang nur dann erlaubt ist (bei T=0), wenn dabei der k-Vektor erhalten bleibt, also

$$E_e(\vec{k}) = \omega + E_a(\vec{k})$$

(Bis auf ganzzahlige Vielfache reziproker Gittervektoren)

Diese scharfe Auswahlregel führt zu deutlichen Strukturen im Absorptionsspektrum eines Kristalls. Bei amorphen Stoffen beobachtet man nun experimentell, daß diese Strukturen verschwinden, während die Absorptionskurve im großen und ganzen in ihrer Form erhalten bleibt. (Stuke[25], Tauc[24]).

Um $\varepsilon_2(\omega)$ für ungeordnete Verteilungen von Potentialen zu studieren, drücken wir zunächst die Übergangswahrscheinlichkeit W aus durch unsere Green'sche Funktion des Systems.

$$W = \int_{\bar{E}_1}^{\bar{E}_2} d\bar{E}_a \sum_m \delta(E_a - \bar{E}_m) \sum_{m'} \delta(E_a + \omega - \bar{E}_{m'}) \langle m|\vec{e}\vec{P}|m'\rangle\langle m'|\vec{e}\vec{P}|m\rangle$$

$$= \int_{\bar{E}_1}^{\bar{E}_2} d\bar{E}\, d^3x\, d^3y \sum_{m,m'} \delta(\bar{E} - \bar{E}_m)\, \delta(\bar{E} + \omega - \bar{E}_{m'})\, \psi_{m'}(\vec{x})\, \vec{e}\cdot\nabla_x\, \psi_m^*(\vec{x}) \cdot$$
$$\cdot \psi_m(\vec{y})\, \vec{e}\cdot\nabla_y\, \psi_{m'}^*(\vec{y})$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \int_{\bar{E}_1}^{\bar{E}_2} d\bar{E}\, d^3x\, d^3y\, \vec{e}\nabla_x\, \mathrm{Im} \sum_m \frac{\psi_m^*(\vec{x})\, \psi_m(\vec{y})}{\bar{E} + i\varepsilon - \bar{E}_m}\, \vec{e}\nabla_y\, \mathrm{Im} \sum_{m'} \frac{\psi_{m'}^*(\vec{y})\, \psi_{m'}(\vec{x})}{\bar{E} + \omega + i\varepsilon - \bar{E}_{m'}}$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \int_{\bar{E}_1}^{\bar{E}_2} d\bar{E}\, d^3x\, d^3y\, \vec{e}\nabla_x\, \mathrm{Im}\, G_{\bar{E}}^+(\vec{x},\vec{y})\, \vec{e}\nabla_y\, \mathrm{Im}\, G_{\bar{E}+\omega}^+(\vec{y},\vec{x}).$$

(III.11)

Diese Beziehung gilt nur in Einelektronennäherung. Im allgemeinen enthielte sie die Zweiteilchen-Green'sche Funktion, die in unserer Näherung zerfällt in das Produkt zweier Einteilchen-Green's Funktionen. Wie im Fall der Zustandsdichte läuft die Berechnung von ε_2 hinaus auf die Bestimmung des Imaginärteils von G^+:

$$\omega^2 \varepsilon_2(\omega) \sim W(\omega)$$

IV Die Mittelung

Die Beziehungen für n(E) und $\varepsilon_2(\omega)$ gelten für eine spezielle Konfiguration der Streuzentren. Die genauen Orte aller Atome sind allerdings, sofern es sich nicht um einen Kristall handelt, unbekannt. Man kennt vielmehr experimentell nur die Wahrscheinlichkeit dafür, in einem gegebenen Abstand von einem festen Atom ein weiteres zu finden. Diese radiale Zweizentren-Korrelationsfunktion erhält man durch Fouriertransformation der in den durch Röntgenstreuung gewonnenen Beugungsbildern enthaltenen Intensitätsverteilung. Höhere Korrelationsfunktionen könnte man sich dadurch verschaffen, daß man die Nahordnung der kristallinen Phase des Stoffes mit einer gewissen Streuung in das Modell eines amorphen Körpers einbaut. Leider stößt die Behandlung eines solchen Modells, bei dem die Nahordnung durch höhere Korrelationsfunktionen eingeht, im Rahmen der hier besprochenen Methoden auf große mathematische Schwierigkeiten.

Ein weiteres Argument für die Notwendigkeit einer Konfigurationsmittelung besteht darin, daß man bei optischen Messungen an makroskopisch homogenen Proben sowieso nur gemittelte Werte erhält.

Die Mittelung von n(E) und $\varepsilon_2(\omega)$ läuft darauf hinaus, Ausdrücke für den Imaginärteil der gemittelten Green'schen Funktion

$$\mathrm{Im} \langle G^+(\vec{r}, \vec{r}') \rangle$$

und für das Produkt der Imaginärteile zweier Green'scher Funktionen zu finden.

$$\langle \mathrm{Im}\, G^+(\vec{x}, \vec{y})\, \mathrm{Im}\, G^+(\vec{y}, \vec{x}) \rangle$$

Wir wollen zunächst nur den ersten Fall behandeln.

Zwei seit langem in der Statistischen Physik bekannte Mittelungsverfahren wurden in die Theorie der amorphen Stoffe übernommen.

1) Die Hierarchiemethode.[8,9]
Hierbei wird die Bewegungsgleichung für G oder die Integralgleichung gemittelt (III.4 oder 5). Man erhält eine Hierarchie von Gleichungen für Green'sche Funktionen, die so gemittelt sind, daß zunächst ein Atom, in der nächsten zwei, dann drei u.s.w. Atome festgehalten werden. Diese Hierarchie wird nach der zweiten Gleichung abgebrochen, indem man eine bestimmte Näherung macht, man erhält so wieder eine Integralgleichung für das gemittelte $\langle G \rangle$.

2) Die Resummationsmethode.[2,3,4,10,13]
Diese Methode geht aus von der Entwicklung der Green'schen Funktion in Diagramme (III.9). Dabei wird ein Diagramm mit n Atomen mit Hilfe einer Verteilungsfunktion $g_m(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_m)$ gemittelt. Danach versucht man die Reihe aus gemittelten Diagrammen wieder aufzusummieren. Das ist in der Regel nur unter Verwendung meist einschneidender Näherungen möglich. Diese Näherungen bestehen darin, daß man nur gewisse unendliche Partialsummen aufsummiert, und die restlichen Terme vernachlässigt. So kann man z.B. mit einer bestimmten Partialsumme gerade die im Hierarchieverfahren bestimmte Green'sche Funktion darstellen.

Wenden wir uns nun den beiden Methoden im einzelnen zu:

1. Die Hierarchiemethode

Phariseau und Ziman (im folgenden kurz PZ) mitteln die Integralgleichung für die Wellenfunktion des Elektrons

und erhalten mit der unten angeführten Näherung eine Integralgleichung für die gemittelte Wellenfunktion, die sie mit Hilfe eines Variationsverfahrens lösen. Dabei stellt sich heraus, daß die so gemittelte Wellenfunktion sich durch eine komplexe Zahl k klassifizieren läßt. k durchläuft in Abhängigkeit von der Energie in Form von Trajektorien die komplexe k-Ebene. In seiner Dissertation hat Ballentine[26] die Trajektorien untersucht, indem er nur s-Wellenstreuung annahm. Da ihm die physikalische Interpretation derselben unklar blieb, berechnete er die Zustandsdichte und erhielt in der Nähe des gebundenen s-Zustands des Einzelpotentials eine unendliche Anzahl von Singularitäten. Die zugehörigen Wellenfunktionen glichen dabei ebenen Wellen. Man erwartet jedoch ein Band endlicher Höhe und Wellenfunktionen, die keinen Ebenen-Wellen-Charakter besitzen. Den Grund für diese unphysikalischen Ergebnisse werden wir im nächsten Kapitel im Rahmen einer allgemeineren Näherung aufzeigen.

Zum Zweck des Vergleichs wollen wir nun die dem PZ-Verfahren zugrundeliegende Green'sche Funktion herleiten. Für eine spezielle Konfiguration von Atomen lautet die Integralgleichung für G (III.4)

$$G(\vec{r},\vec{r}'|\vec{\ell}_1,\dots\vec{\ell}_N) = g_0(\vec{r}-\vec{r}') + \sum_{\vec{\ell}_i} \int g_0(\vec{r}-\vec{r}'')\, v(|\vec{r}-\vec{\ell}_i|)\, G(\vec{r}'',\vec{r}'|\vec{\ell}_1,\dots\vec{\ell}_N)\, d^3r'' \qquad (IV.1)$$

Die Wahrscheinlichkeit, an den Orten $\vec{\ell}_1,\dots\vec{\ell}_N$ in den kleinen Volumina $d^3\ell_1,\dots d^3\ell_N$ Atome anzutreffen, sei gegeben durch

$$P(\vec{\ell}_1,\dots\vec{\ell}_N)\, d^3\ell_1,\dots d^3\ell_N$$

Die Funktion $P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N)$ läßt sich folgendermaßen zerlegen:

$$P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) = P(\vec{\ell}_1)\, P(\vec{\ell}_2 \cdots \vec{\ell}_N \mid \vec{\ell}_1).$$

$P(\vec{\ell}_1)$ ist die Wahrscheinlichkeit, am Ort $\vec{\ell}_1$ ein Atom anzutreffen. Diese Gleichung definiert die bedingte Wahrscheinlichkeit $P(\vec{\ell}_2 \cdots \vec{\ell}_N \mid \vec{\ell}_1)$ dafür, bei $\vec{\ell}_2 \cdots \vec{\ell}_N$ Atome zu finden, wenn eines am Ort $\vec{\ell}_1$ sitzt. Die Zerlegung läßt sich analog fortführen:

$$\begin{aligned} P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) &= P(\vec{\ell}_1)\, P(\vec{\ell}_2 \cdots \vec{\ell}_N \mid \vec{\ell}_1) \\ &= P(\vec{\ell}_1)\, P(\vec{\ell}_2 \mid \vec{\ell}_1)\, P(\vec{\ell}_3 \cdots \vec{\ell}_N \mid \vec{\ell}_1, \vec{\ell}_2) \\ &= \cdots\cdots \end{aligned} \qquad \text{(IV.1)}$$

$P(\vec{\ell}_2 \mid \vec{\ell}_1)$ ist bis auf einen Faktor, der uns hier nicht interessiert, gerade die Zweizentrenkorrelationsfunktion. Für homogene Systeme ist $P(\vec{\ell}_1) = 1$.
Mit der Funktion $P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N)$ multiplizieren wir (IV.1) und integrieren über alle $\vec{\ell}$.

$$\int G(\vec{\tau}, \vec{\tau}' \mid \vec{\ell}_1 \cdots \ell_N)\, P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) \prod_{j=1}^{N} d^3\ell_j = g_0(\vec{\tau} - \vec{\tau}') \int P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) \prod_{j=1}^{N} d^3\ell_j$$

$$+ \sum_i \int g_0(\vec{\tau} - \vec{\tau}'')\, v(\vec{\tau}'' - \vec{\ell}_i) \int P(\vec{\ell}_1 \cdots \not{\ell}_i \cdots \vec{\ell}_N \mid \vec{\ell}_i)\, G(\vec{\tau}'', \vec{\tau}' \mid \vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) \prod_{j=1}^{N}{}' d^3\ell_j\, d^3\ell_i\, d^3\tau''$$

Das durchgestrichene i im Argument von $P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N)$ und der Strich am Produktsymbol besagen, daß $\vec{\ell}_i$ in der Menge der Variablen vor dem Querstrich nicht vorkommt und daß darüber nicht integriert wird. Wir definieren nun

$$\frac{\int G(\vec{r},\vec{r}'|\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) \prod_{j=1}^{N} d^3\ell_j}{\int P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) \prod_{j=1}^{N} d^3\ell_j} = \langle G(\vec{r},\vec{r}') \rangle_0$$

$$\frac{\int G(\vec{r},\vec{r}'|\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) P(\vec{\ell}_2 \cdots \vec{\ell}_N|\vec{\ell}_1) \prod_{j=2}^{N} d^3\ell_j}{\int P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) \prod_{j=1}^{N} d^3\ell_j} = \langle G(\vec{r},\vec{r}'|\vec{\ell}_1) \rangle_1$$

$$\frac{\int G(\vec{r},\vec{r}'|\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) P(\vec{\ell}_3 \cdots \vec{\ell}_N|\vec{\ell}_1,\vec{\ell}_2) \prod_{j=3}^{N} d^3\ell_j}{\int P(\vec{\ell}_1 \cdots \vec{\ell}_N) \prod_{j=1}^{N} d^3\ell_j} = \langle G(\vec{r},\vec{r}'|\vec{\ell}_1,\vec{\ell}_2) \rangle_2$$

(IV.3)

u.s.w.

Damit lautet die erste Gleichung der Hierarchie

$$\langle G(\vec{r},\vec{r}') \rangle_0 = g_0(\vec{r}-\vec{r}') + N \int g_0(\vec{r}-\vec{r}'') v(|\vec{r}''-\vec{\ell}|) \langle G(\vec{r}'',\vec{r}'|\vec{\ell}) \rangle_1 \, d^3\ell \, d^3r''$$

Als nächsten Schritt multiplizieren wir (IV.1) mit $P(\vec{\ell}_2 \cdots \vec{\ell}_N|\vec{\ell}_1)$ und integrieren über $\vec{\ell}_2 \cdots \vec{\ell}_N$.

$$\int G(\vec{r},\vec{r}'|\vec{l}_1\cdots\vec{l}_N)\,P(\vec{l}_2\cdots\vec{l}_N|\vec{l}_1)\prod_{j=2}^{N}d^3l_j =$$

$$g_0(\vec{r}-\vec{r}')\int P(\vec{l}_2\cdots\vec{l}_N|\vec{l}_1)\prod_{j=2}^{N}d^3l_j$$

$$+\int g_0(\vec{r}-\vec{r}'')\,v(|\vec{r}''-\vec{l}_1|)\,P(\vec{l}_2\cdots\vec{l}_N|\vec{l}_1)\,G(\vec{r}'',\vec{r}'|\vec{l}_1\cdots\vec{l}_N)\prod_{j=2}^{N}d^3l_j\,d^3r''$$

$$+\sum_i\int g_0(\vec{r}-\vec{r}'')\,v(|\vec{r}''-\vec{l}_i|)\,P(\vec{l}_i|\vec{l}_1)\,P(\vec{l}_2\cdots\not{i}\cdots\vec{l}_N|\vec{l}_1,\vec{l}_i)\times$$

$$\times G(\vec{r}'',\vec{r}'|\vec{l}_1\cdots\vec{l}_N)\prod_{j=2}^{N}{}'\,d^3l_j\,d^3l_i\,d^3r''.$$

Das Integral $\int P(\vec{l}_2\cdots\vec{l}_N|\vec{l}_1)\prod_{j=2}^{N}d^3l_j$ unterscheidet sich von $\int P(\vec{l}_1\cdots\vec{l}_N)\prod_{j=1}^{N}d^3l_j$ nur um einen Faktor C. Mit (IV.3) ist dann

$$c\langle G(\vec{r},\vec{r}'|l_1)\rangle_1 = g_0(\vec{r}-\vec{r}')+c\int g_0(\vec{r}-\vec{r}'')\,v(|\vec{r}''-\vec{l}_1|)\langle G(\vec{r}'',\vec{r}'|l_1)\rangle_1 d^3r''$$

$$+cN\int g_0(\vec{r}-\vec{r}'')\,v(|\vec{r}''-\vec{l}_2|)\,P(\vec{l}_2|\vec{l}_1)\langle G(\vec{r}'',\vec{r}'|\vec{l}_1,\vec{l}_2)\rangle_2\,d^3l_2\,d^3r''$$

(IV.4)

Analog leitet man alle weiteren Gleichungen der Hierarchie her. PZ haben nun folgendermaßen argumentiert:

$\langle G(\vec{r},\vec{r}'|l_1)\rangle_1$ beschreibt die Streuung eines Elektrons am Atom bei $\vec{l}_1$ unter dem Einfluß des gemittelten Mediums.

Diese Funktion setzt sich nach (IV.4) zusammen aus Beiträgen von Streuungen an allen übrigen Atomen, die zusätzlich zu dem gemittelten Medium auch noch beeinflußt werden durch die spezielle Lage des Atoms bei $\vec{\ell}_1$. Finden zwei aufeinanderfolgende Streuungen an weit voneinander entfernten Atomen statt, dann scheint es plausibel, diese Abhängigkeit zu vernachlässigen. Setzt man näherungsweise überall

$$\langle G(\vec{r}'', \vec{r}' | \vec{\ell}_1, \vec{\ell}_2) \rangle_2 \approx \langle G(\vec{r}'', \vec{r}' | \ell_2) \rangle_1$$

dann stellt (IV.4) eine Integralgleichung für $c\langle G\rangle_1 =: \langle G\rangle$ dar.
Ist $g_2(\vec{\ell} - \vec{\ell}')$ die Wahrscheinlichkeit, zwei Atome im Abstand $|\vec{\ell} - \vec{\ell}'|$ zueinander zu finden, dann gilt

$$\nu P(\vec{\ell}_2 | \vec{\ell}_1) = g_2(\vec{\ell}_2 - \vec{\ell}_1).$$

Statt (IV.4) haben wir dann

$$\langle G(\vec{r}, \vec{r}' | \vec{\ell}) \rangle = g_0(\vec{r} - \vec{r}') + \int g_0(\vec{r} - \vec{r}'') v(|\vec{r}'' - \vec{\ell}|) \langle G(\vec{r}'', \vec{r}' | \vec{\ell}) \rangle \, d^3 r''$$

$$+ \frac{N}{V} \int g_0(\vec{r} - \vec{r}'') v(|\vec{r}'' - \vec{\ell}|) g_2(\vec{\ell} - \vec{\ell}') \langle G(\vec{r}'', \vec{r}' | \vec{\ell}') \rangle \, d^3 \ell' \, d^3 r''. \qquad \text{(IV.5)}$$

Oder mit $\quad d(\vec{\ell} - \vec{\ell}') = \delta(\vec{\ell} - \vec{\ell}') + \frac{N}{V} g_2(\vec{\ell} - \vec{\ell}')$

und $\int \alpha(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\, d^3\ell' = 1+N \approx N$, da $N \gg 1$,

$$\langle G(\vec{r},\vec{r}'|\vec{\ell})\rangle = g_0(\vec{r}-\vec{r}') + \int g_0(\vec{r}-\vec{r}'')\, v(|\vec{r}''-\vec{r}'|)\, \alpha(\vec{\ell}'-\vec{\ell}') \times$$

$$\times \langle G(\vec{r}'',\vec{r}'|\vec{\ell}')\rangle\, d^3\ell'\, d^3r''. \qquad \text{(IV.6)}$$

Durch Iteration erhält man wie bei Herleitung von (III.9)

$$\langle G(\vec{r},\vec{r}'|\vec{\ell})\rangle = \int \alpha(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\, d^3\ell'\, d^3\ell'' \left\{ \frac{1}{NV}\, g_0(\vec{r}-\vec{r}') + \right.$$

$$+ \int g_0(\vec{r}-\vec{s}-\vec{\ell}')\, T(\vec{s},\vec{s}')\, g_0(\vec{s}'+\vec{\ell}'-\vec{r}')\, d^3s\, d^3s'\, \delta(\vec{\ell}'-\vec{\ell}'')$$

$$+ \int g_0(\vec{r}-\vec{s}-\vec{\ell}')\, T(\vec{s},\vec{s}')\, \frac{N}{V}\, g_2(\vec{\ell}'-\vec{\ell}'')\, g_0(\vec{s}'-\vec{s}''+\vec{\ell}'-\vec{\ell}'') \times$$

$$\times T(\vec{s}'',\vec{s}''')\, g_0(\vec{s}'''+\vec{\ell}''-\vec{r}')\, d^3s \cdots d^3s'''$$

$$+ \cdots\cdots$$

$$= \frac{V}{N} \int \alpha(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\, d^3\ell'\, d^3\ell''\, G^{PZ}(\vec{r},\vec{r}';\vec{\ell}',\vec{\ell}'').$$

mit $G^{PZ}(\vec{r},\vec{r}';\vec{\ell},\vec{\ell}') = \frac{1}{V^2} g_0(\vec{r}-\vec{r}') +$

$$+\frac{N}{V}\cdot\frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6}\sum_L \delta(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{\ell})}Y_L(\hat{k})}{E+i\varepsilon-k^2} T_L(k,k')\frac{Y_L(\hat{k}')\,e^{-i\vec{k}'(\vec{r}-\vec{\ell}')}}{E+i\varepsilon-k'^2}\,d^3k\,d^3k'$$

$$+\frac{N}{V}\frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6}\sum_{LL'}\int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{\ell})}Y_L(\hat{k})}{E+i\varepsilon-k^2} T_L(k,\varkappa)\left[\frac{N}{V} g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}')G_{LL'}(\vec{\ell}'-\vec{\ell}')+\sum_{L''}\int d^3\ell''\times\right.$$

$$\left.\times G_{LL''}(\vec{\ell}-\vec{\ell}'')g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}'')\left(\frac{N}{V}\right)^2 T_{L''}G_{L''L'}(\vec{\ell}''-\vec{\ell}')g_2(\vec{\ell}''-\vec{\ell}')+\cdots\right] T_{L'}(\varkappa,k')\frac{Y_{L'}(\hat{k}')\,e^{-i\vec{k}'(\vec{r}'-\vec{\ell}')}}{E+i\varepsilon-k'^2}\,d^3k\,d^3k' \qquad (IV.7)$$

Wie Beeby gezeigt hat, läßt sich der Imaginärteil des zweiten Terms auf der rechten Seite von (IV.7) so umformen, daß der Imaginärteil von G^{PZ} sich schreiben läßt als

$$\frac{1}{V^2}\,\mathrm{Im}\,g_0(\vec{r}-\vec{r}') + \mathrm{Im}\frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6}\sum_{LL'}\int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{\ell})}}{E+i\varepsilon-k^2}\,Y_L(\hat{k})\,\frac{T_L(k,\varkappa)}{T_L}\times$$

$$\times T^{mPZ}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\,\frac{T_{L'}(\varkappa,k)}{T_{L'}}\,\frac{Y_{L'}(\hat{k}')\,e^{-i\vec{k}'(\vec{r}'-\vec{\ell}')}}{E+i\varepsilon-k'^2}\,d^3k\,d^3k' \qquad (IV.8)$$

mit der "mittleren" T-Matrix in PZ-Näherung

$$T^{m\,PZ}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') = \frac{N}{V}T_L\,\delta_{LL'}\,\delta(\vec{\ell}-\vec{\ell}') +$$

$$+\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\; e^{i\vec{k}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')}\left(\frac{\frac{N}{V}TG^{mPZ}(\vec{k})\frac{N}{V}T}{1-G^{mPZ}(\vec{k})\frac{N}{V}T}\right)_{LL'} \qquad (IV.9)$$

Dabei ist $G^{mPZ}_{LL'}(\vec{k})$ gegeben durch

$$G^{mPZ}_{LL'}(\vec{k}) = \int e^{-i\vec{k}\vec{r}}\, G_{LL'}(\vec{r})\, g_2(r)\, d^3r. \qquad \text{(IV.10)}$$

Auf die Diskussion dieser Größen kommen wir zurück, wenn wir einen entsprechenden Ausdruck mit Hilfe der Resummationsmethode hergeleitet haben.

---

2. Die Resummationsmethode

Wir gehen aus von Gleichung (III.9), und mitteln ein Diagramm mit n Atomen mit einer Korrelationsfunktion

$$g_m(\vec{l}_1 \cdots \vec{l}_n)$$

indem wir über alle $\vec{l}_1 \cdots \vec{l}_n$ integrieren. Dies enthebt uns leider der Möglichkeit, Artikulationsatome zu definieren und Diagrammteile getrennt aufzusummieren. Wir werden daher die Korrelationsfunktionen aufspalten in Summen von Produkten von Funktionen niederer Ordnung. Die g_n sind so normiert, daß

$$\frac{1}{V^n}\int g_n(\vec{l}_1 \cdots \vec{l}_n)\, d^3l_1 \cdots d^3l_n = 1.$$

Wegen der Homogenität unseres Systems ist

$$g_1(\vec{l}_1) \equiv 1.$$

g_2 läßt sich schreiben

$$g_2(\vec{l}_1, \vec{l}_2) = 1 + h_2(\vec{l}_1, \vec{l}_2) = 1 + h_2(|\vec{l}_1 - \vec{l}_2|) \qquad \text{(IV.11)}$$

Dies ist die Definition der 2-Zentren Clusterfunktion. Da die Atomkugeln nicht überlappen, muß gelten

$$g_2(\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2)=0 \quad \text{für} \quad |\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2|<a,$$

d.h.

$$h_2(\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2)=-1 \quad \text{für} \quad |\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2|<a.$$

Ferner geht $g_2(\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2)\to 1$ für große Atomabstände, d.h.

$$h_2(\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2)\to 0 \quad \text{für} \quad |\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2|\to\infty.$$

Denn die Lage eines bestimmten Atoms ist unabhängig vom Ort eines weit entfernten.
Für $g_3(\vec{\ell}_1,\vec{\ell}_2,\vec{\ell}_3)$ schreiben wir

$$g_3(\vec{\ell}_1,\vec{\ell}_2,\vec{\ell}_3)=g_2(\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2)\,g_2(\vec{\ell}_2-\vec{\ell}_3)\,g_2(\vec{\ell}_3-\vec{\ell}_1)$$

$$+h_3(\vec{\ell}_1,\vec{\ell}_2,\vec{\ell}_3) \qquad \text{(IV.12)}$$

und definieren dadurch die 3-Zentren Clusterfunktion h_3. Ist der Abstand zweier Atome kleiner als a, so verschwindet g_3, da dann aber auch eins der g_2 Null ist muß gelten

$$h_3(\vec{\ell}_1,\vec{\ell}_2,\vec{\ell}_3)=0 \quad \text{für} \quad |\vec{\ell}_i-\vec{\ell}_j|<a, \quad i\neq j.$$

Außerdem geht $g_3(\vec{\ell}_1,\vec{\ell}_2,\vec{\ell}_3)\to g_2(\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_2)\,g_2(\vec{\ell}_3-\vec{\ell}_1)$

für $|\vec{\ell}_2-\vec{\ell}_3|\to\infty$, d.h. $h_3\to 0$.
wenn mindestens zwei Zentren weit genug voneinander entfernt sind. Dieselben Eigenschaften wie h_3 sollen alle höheren h_n haben mit $n>2$. Das erreicht man, indem

man alle Clusterfunktionen durch folgende Vorschrift definiert:

Ein Diagramm enthalte n Atome. Diese Atome werden folgendermaßen auf "Brettchen" verteilt:

1) Jedes Brettchen enthält mindestens zwei Atome.
2) Zwei verschiedene Brettchen haben höchstens ein Atom gemeinsam.
3) Je zwei Atome liegen auf einem gemeinsamen Brettchen

g_n läßt sich dann als Summe schreiben, wobei jeder Summand einer der verschiedenen Aufteilungen der n Atome nach den Regeln 1)...3) entspricht.
Für jedes Brettchen mit nur zwei Atomen setze man einen Faktor g_2.
Für Brettchen mit mehr als zwei Atomen einen Faktor h_m mit $m>2$.
Jedes Diagramm mit n Atomen bekommt noch einen Faktor $\left(\frac{N}{V}\right)^n \cdot N^n$ stammt von der Summation über äquivalente Streuzentren und V^{-n} aus der Normierung der g_n.

In der Diagrammschreibweise deuten wir eine g_2 Funktion durch eine geschlossene Linie an, die die beiden Atome umschließt, deren Orte die Argumente von g_2 sind. Ähnlich bezeichnen wir eine Clusterfunktion mit einer durchbrochenen Linie.

Z.B. wird g_3 dargestellt durch

Aus den Regeln 1)...3) resultiert folgende Vorschrift für die Verteilung der Korrelationsfunktionen und Clusterfunktionen auf die Diagramme.

1) Alle Möglichkeiten, h_m Clusterfunktionen mit $m>2$ einzuführen werden berücksichtigt, vorausgesetzt daß zwei solche Funktionen höchstens ein Atom gemeinsam haben.
2) Wenn zwei Atome durch eine Linie $\sigma_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')$ verbunden sind, aber nicht in derselben Clusterfunktion h_n mit $n>2$ enthalten sind, ergibt dies einen Faktor $g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}')$.
3) Alle Möglichkeiten h_2 Clusterfunktionen einzuführen für Atome, die weder durch eine Linie $\sigma_{LL'}$ verbunden sind noch in ein und derselben Clusterfunktion höherer Ordnung enthalten sind, werden mitgenommen.

Alle inneren Atomorte werden überintegriert und alle inneren Drehimpulsindizes aufsummiert.

Diese von Lloyd angegebene Aufteilung der Korrelations-Funktionen ist nicht die einzig mögliche. Eine ähnliche Methode wird von Kramer in seiner Dissertation[27] untersucht.

Wie bei der Ableitung von (IV.8) läßt sich der Imaginärteil von $\langle G\rangle$ schreiben als

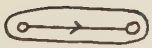
$$\mathrm{Im}\langle G(\vec{r},\vec{r}')\rangle = \mathrm{Im}\, g_0(\vec{r}-\vec{r}') + \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^6}\sum_{LL'}\mathrm{Im}\int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{\ell})}\,Y_L(\hat{k})}{E+i\varepsilon-k^2}\cdot\frac{\bar{T}_L(k,x)}{T_L}\,d^3k\cdot$$

$$\times T^{m}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\int\frac{T_{L'}(x,k)}{T_{L'}}\cdot\frac{Y_{L'}(\hat{k}')\,e^{-i\vec{k}'(\vec{r}'-\vec{\ell}')}}{E+i\varepsilon-k'^2}\,d^3k'\,d^3\ell\,d^3\ell', \qquad (IV.13)$$

wobei $T^{m}_{LL'}$ definiert ist als die Summe aller nach den obigen Regeln gemittelten Diagramme. Die ersten und

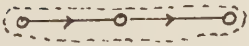
einfachsten Terme von T^m wollen wir samt ihrer analytischen Form angeben.

a) o $\qquad \frac{N}{V} T_L \delta_{LL'} \delta(\vec{\ell}-\vec{\ell}')$,

b)  $\qquad \frac{N}{V} T_L G_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}') \frac{N}{V} T_{L'}$,

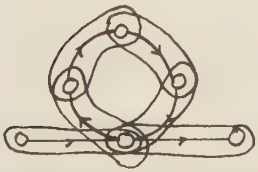
c) $\qquad \sum_{L''} \int d^3\ell'' \frac{N}{V} T_L G_{LL''}(\vec{\ell}-\vec{\ell}'') g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}'') \frac{N}{V} T_{L''} G_{L''L'}(\vec{\ell}''-\vec{\ell}') g_2(\vec{\ell}''-\vec{\ell}') \frac{N}{V} T_{L'}$

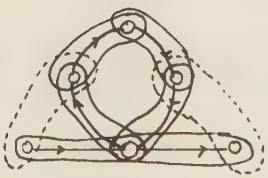
d)

e) 

f)

und zwei kompliziertere

g) 

h) 

Es sind nun noch die Definitionen der Artikulationsatome zu erweitern auf gemittelte Diagramme: Zwei durch ein AA1 oder AA2 getrennte Diagrammteile dürfen nicht mehr durch eine Clusterfunktion zusammenhängen. So enthält z.B. h) kein Artikulationsatom.

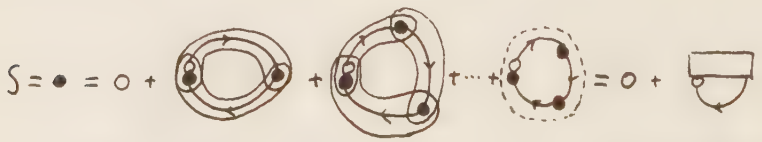
3. Die renormierte Wechselwirkung S und die mittlere T-Matrix T^m.

In der unendlichen Menge von Diagrammen gibt es solche,

bei denen an einem bestimmten Diagrammrumpf

an dem AA^1, T_L, alle möglichen geschlossenen Diagramme hängen:

Klammert man den Rumpf X aus, so kann man alle geschlossenen Diagramme aufsummieren. Da in jedem geschlossenen Diagramm über alle Orte integriert wird, hängt diese Summe nicht mehr von $\vec{\ell}'$ ab, sondern ist nur noch eine Matrix: $S_{LL'}$. Innerhalb aller Diagramme kommen natürlich auch geschlossenen Diagramme vor, die ihrerseits wieder AA^1 enthalten. Die daran hängenden geschlossenen Diagramme lassen sich wieder zu einem S aufsummieren. Setzt man für S einen vollen Punkt, so kann man S offenbar ausdrücken durch die relativ einfache Reihe (ohne AA^1)

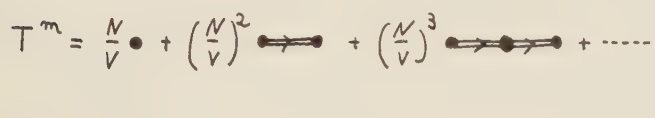


(IV.15a)

(Die beiden nebeneinandergezeichneten Punkte ○ und ● bedeuten, daß an dieser Stelle ein S und ein T sitzen).

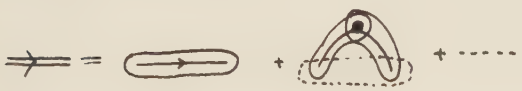
Der Kasten ▭ ist gerade wieder die Summe aller Diagramme, also T^m. In der Reihe für T^m kommen Diagramme mit AA^2 vor. Summiert man alle Diagrammteile auf, die sich

zwischen zwei AA2 befinden, und selbst kein AA2 enthalten,und nennt diese Summe $G^{m}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')$,dann kann man für T^m die übersichtliche Reihe angeben:



(IV.16a)

Die ersten Diagramme für G^m = haben die Form



(IV.14a)

Die analytische Form der drei Größen S, T^m und G^m läßt sich aus (IV.14a,15a,16a) ablesen:

$$G^{m}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') = G_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\,g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}') +$$

$$+\sum_{L''L'''}\int d^3\ell''\, G_{LL''}(\vec{\ell}-\vec{\ell}'')g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}'')\frac{N}{V}S_{L''L'''}G_{L'''L'}(\vec{\ell}''-\vec{\ell}')g_2(\vec{\ell}''-\vec{\ell}')h_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}'), \quad \text{(IV.14b)}$$

$+\cdots\cdots$

$$S_{LL'} = T_L\,\delta_{LL'} + T_L\frac{V}{N}\sum_{L''}\int G_{LL''}(\vec{r})\,T^{m}_{L''L'}(\vec{r})\,d^3r$$

(IV.15b)

$$T^{m}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') = \frac{N}{V} S_{LL'}\,\delta(\vec{\ell}-\vec{\ell}') + \sum_{L''L'''} \frac{N}{V} S_{LL''} G^{m}_{L''L'''}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') \frac{N}{V} S_{L'''L'} +$$

$$+ \sum_{L''\cdots L^{v}} \frac{N}{V} S_{LL''} \int d^3\ell'' G^{m}_{L''L'''}(\vec{\ell}-\vec{\ell}'') \frac{N}{V} S_{L'''L^{iv}} G^{m}_{L^{iv}L^{v}}(\vec{\ell}''-\vec{\ell}') \frac{N}{V} S_{L^{v}L'} + \cdots\cdots$$

(IV.16b)

Die Reihe für T^m läßt sich aufsummieren, wenn man schreibt

$$G^{m}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{k}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')} G^{m}_{LL'}(\vec{k})\, d^3k \,.$$

Dann enthält nämlich jedes $G^{m}_{LL'}(\vec{k})$ dasselbe Argument, wir haben eine geometrische Reihe vor uns, mit deren Summe T^m gegeben ist als

$$T^{m}_{LL'}(\vec{r}) = \frac{N}{V} S_{LL'}\,\delta(\vec{r}) + \frac{1}{(2\pi)^3} \int \left(\frac{\frac{N}{V} S G^{m}(\vec{k}) \frac{N}{V} S}{1 - G^{m}(\vec{k}) \frac{N}{V} S} \right)_{LL'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\, d^3k$$

(IV.16c)

Bis hierher haben wir nur formal Partialsummen aufsummiert und deren Beziehungen untereinander festgestellt. S und T^m sind jedoch nicht nur mathematische Hilfsgrössen, sie haben folgende physikalische Bedeutung: Setzt man (IV.16b) in (IV.15b) ein, so sieht man, daß bei verschwindender Dichte S=T ist. Wird die Dichte größer, die Wechselwirkung der einzelnen Streuprozesse untereinander größer, so wird aus dem Streuverhalten eines Atoms im Vacuum (T) das Streuverhalten dieses Zentrums im gemittelte Medium aller übrigen Zentren, S.

Aus der Definition (II.24) erhält man für die Green'sche Funktion eines Atoms den Ausdruck:

$$G_A(\vec{r},\vec{r}') = g_0(\vec{r}-\vec{r}') + \int g_0(\vec{r}-\vec{r}'')\, T(\vec{r}'',\vec{r}''')\, g_0(\vec{r}'''-\vec{r}')\, d^3r''\, d^3r'''$$

Vergleicht man damit (IV.13), so wird die Bedeutung von T^m klar: T^m ist die Streumatrix, die die elastische Streuung eines Elektrons an dem vollen System von N Potentialen beschreibt. Es wird sich zeigen, daß in die Zustandsdichte nur der elastische Anteil T^m eingeht, während wir für $\varepsilon_2(\omega)$ auch die Größen $T_L(k,\varkappa)$ benötigen, die den Übergang einer ebenen Welle mit Energie k^2 in eine Streulösung zur Energie $E=\varkappa^2$ enthalten.

---

4. Die gemittelte Zustandsdichte

Nach (III.10) ist die gemittelte Zustandsdichte gegeben durch

$$\langle n(E)\rangle = -\frac{1}{\pi V}\, \mathrm{Sp}\, \mathrm{Im}\, \langle G^+\rangle .$$

Wir schreiben das Diagonalelement der Green'schen Funktion in der Form

$$\mathrm{Im}\, G(\vec{x},\vec{x}) = \mathrm{Im}\, g_0(\vec{x},\vec{x}) + \mathrm{Im} \sum_{LL'} \int g_0(\vec{x}-\vec{e}-\vec{s})\, T(\vec{s},\vec{s}')\, i^L Y_L(\hat{s}')\, j_L(x s')\, d^3s\, d^3s' \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{T_L}\, T^m_{LL'}(\vec{e}-\vec{e}')\, \frac{1}{T_{L'}} \int j_{L'}(x s'')\, Y_{L'}(\hat{s}'')\, i^{-L''}\, T(\vec{s}'',\vec{s}''')\, g_0(\vec{s}'''+\vec{e}'-\vec{x})\, d^3s''\, d^3s'''\, d^3e\, d^3e' .$$

Die Spurbildung führt dann auf ein Integral

$$\int g_0(\vec{x}'-\vec{\ell}-\vec{\varrho})\, g_0(\vec{\varrho}'''-\vec{x}+\vec{\ell}')\, d^3x$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{e^{i\vec{k}(\vec{\varrho}'''-\vec{\varrho}+\vec{\ell}'-\vec{\ell})}}{(E+i\varepsilon-k^2)^2}\, d^3k$$

$$= -\frac{d}{dE}\, g_0(\vec{\varrho}'''-\vec{\varrho}+\vec{\ell}'-\vec{\ell}) \qquad \text{für} \quad \vec{\ell}\neq\vec{\ell}'$$

$$= -\frac{d}{dE}\, g_0(\vec{\varrho}'''-\vec{\varrho}) \qquad \text{für} \quad \vec{\ell}=\vec{\ell}'.$$

Im Fall $\vec{\ell}\neq\vec{\ell}'$ gilt die Entwicklung (III.7), also ist

$$= -\frac{d}{dE}\sum_{LL'} j_L(x\varrho''')\, Y_L(\hat{\varrho}''')\, i^L\, G_{LL'}(\vec{\ell}'-\vec{\ell})\, i^{-L'}\, j_{L'}(x\varrho)\, Y_{L'}(\hat{\varrho})$$

$$= -\sum_{LL'}\left\{\frac{d}{dE}\, j_L(x\varrho''')\right\} Y_L(\hat{\varrho}''')\, i^L\, G_{LL'}(\vec{\ell}'-\vec{\ell})\, i^{-L'}\, j_{L'}(x\varrho)\, Y_{L'}(\hat{\varrho})$$

$$-\sum_{LL'} j_L(x\varrho''')\, Y_L(\hat{\varrho}''')\, i^L\, G_{LL'}(\vec{\ell}'-\vec{\ell})\, i^{-L'}\left\{\frac{d}{dE}\, j_{L'}(x\varrho)\right\} Y_{L'}(\hat{\varrho})$$

$$-\sum_{LL'} j_L(x\varrho''')\, Y_L(\hat{\varrho}''')\, i^L\left\{\frac{d}{dE}\, G_{LL'}(\vec{\ell}'-\vec{\ell})\right\} i^{-L'}\, j_{L'}(x\varrho)\, Y_{L'}(\hat{\varrho}).$$

Setzt man dieses in $\mathrm{Sp}\langle G\rangle$ ein, so erhält man, indem man die beiden ersten Terme auf der rechten Seite mit $-\frac{d}{dE}\, g_0(\vec{\varrho}'''-\vec{\varrho})$ zusammenfaßt, für $\langle n(E)\rangle$ den Ausdruck

$$\langle n(E)\rangle = \frac{\alpha}{4\pi^2} + \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left[\frac{N}{V}\sum_L \frac{d\delta_L}{dE}\cdot\frac{S_{LL}}{T_L} + \sum_{LL'}\int \frac{dG_{LL'}(\vec{r})}{dE}\, T^{m}_{L'L}(\vec{r})\, d^3r\right] \tag{IV.17}$$

5. Die Zustandsdichte für ein System aus m.t.-Pseudopotentialen

Gleichung (IV.17) ist im Rahmen unseres m.t.-Modells noch korrekt. Auch der Spezialfall eines Kristalls aus m.t.-Potentialen ist darin enthalten, wenn man für die Korrelationsfunktionen nur geeignete Kombinationen von δ-Funktionen der Form

$$\sum_{\vec{R}_\ell} \delta(\vec{r} - \vec{r}' - \vec{R}_\ell)$$

($\vec{R}_\ell$: Gittervektoren)
einsetzt. Man sieht nun folgendes:

Nur über die Streuphasen $\delta_L(E)$ sowie ihre Energieableitung geht das Potential in die Zustandsdichte ein. Die in der Green'schen Funktion (IV.13) noch enthaltenen $T_L(k,\varkappa)$, die noch die volle Kenntnis des Potentials zu ihrer Berechnung voraussetzen, werden bei der Spurbildung mit eingebaut in den Ausdruck für die Energieableitung von T_L. Aus diesem Grund lassen sich Bandstrukturen in Kristallen und Zustandsdichten in amorphen Stoffen, für die das m.t.-Modell eine gute Näherung darstellt, berechnen, indem man jedem Atom statt des tatsächlichen Potentials $v(r)$ das m.t.-Pseudopotential Γ zuordnet. Verwendet man dieses Konzept zur Bandstrukturberechnung von Kristallen, so wird man auf die Säkulardeterminante der KKR-Methode

$$\det \left| \delta_{LL'} - A_{LL'}(\vec{k}, E)\, K_{L'} \right| \qquad \text{(IV.18)}$$

geführt (Treusch 22), deren Nullstellen die gewünschte Abhängigkeit der Energie vom k-Vektor liefern.

Zur Illustration des oben gesagten wollen wir kurz die Gleichung (IV.17) herleiten, indem wir ein System aus m.t.-Pseudopotentialen zugrundelegen (Lloyd[10]).
Die dieses Potential enthaltende Green'sche Funktion ist formal gegeben durch

$$G^{PSP}(E) = \frac{1}{E + i\varepsilon - H_0 - \Gamma(E)} \cdot$$

$\Gamma(E)$ ist das durch Überlagerung von Potentialen (II.25) gebildete Pseudopotential des Systems. Wollte man zur Berechnung der Zustandsdichte die Spur über den Imaginärteil von G^{PSP} bilden, so hätte man

$$-\frac{1}{\pi V} Sp\, Im\, G^{PSP} = \frac{1}{V}\sum_n \delta(E - \bar{E}_n(E)) = \frac{1}{V}\sum_n \frac{1}{\left|1 - \frac{\partial \bar{E}_n(E)}{\partial E}\right|}\delta(E - \bar{E}_n)$$

Dies ist jedoch nicht die Zustandsdichte

$$n(E) = \frac{1}{V}\sum_n \delta(E - \bar{E}_n)$$

Dagegen liefert , wie Lloyd ohne Begründung angibt, das Integral

$$-\frac{1}{\pi V} Im\, Sp \int_{-\infty}^{E} G^{PSP}(E')\, dE' = N(E)$$

die richtige Anzahl der von $-\infty$ bis zur Energie E liegenden Zustände: N(E). Das läßt sich so einsehen: Das Integral

$$N(E) = \frac{1}{V}\sum_n \int_{-\infty}^{E} \delta(E' - \bar{E}_n(E'))\, dE'$$

liefert nur dann eine 1 als Beitrag, wenn der im Pseudopotential enthaltene Energieparameter gleich ist dem Eigenwert des Hamiltonoperators

$$H_0 + \Gamma(E)$$

Nach Konstruktion des Pseudopotentials tritt dieser Fall jedoch nur einmal ein, nämlich wenn der Eigenwert $\bar{E}_n$ gleich ist dem des ursprünglichen Hamiltonoperators

$$H_0 + V$$

Also ist

$$\sum_n \int_{-\infty}^{\bar{E}} \delta(\bar{E}' - E_n(E'))\,dE' = \sum_n \int_{-\infty}^{\bar{E}} \delta(E' - E_n)\,dE' .$$

N(E) wird dann

$$N(E) = \frac{Im}{\pi V} Sp \int_{-\infty}^{\bar{E}} \frac{1}{H_0 + \Gamma(E') - E' - i\varepsilon}\, dE'$$

$$= -\frac{Im}{\pi V} Sp\, \ln\left(H_0 + \Gamma(E) - (\bar{E} + i\varepsilon)\right)$$

$$= -\frac{Im}{\pi V} Sp\, \ln\left(H_0 - \bar{E} - i\varepsilon\right) - \frac{Im}{\pi V} Sp \ln\left(1 + \frac{\Gamma(E)}{H_0 - \bar{E} - i\varepsilon}\right).$$

$-(H_0 - E)^{-1}$ ist der Green'sche Operator, und der erste Term die integrierte Zustandsdichte freier Elektronen $N_0(E)$. Entwickelt man den Logarithmus:

$$= N_0(E) + \frac{Im}{\pi V} Sp \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \left(\Gamma(E) g_0\right)^m$$

und bildet die Spur des Operators in Ortsdarstellung, so erhält man, wenn man noch die Energieableitung und Mittelung durchführt gerade die Gleichung (IV.17) für die Zustandsdichte.

---

6. Das gemittelte $\langle \varepsilon_2(\omega) \rangle$

Bis auf eine Konstante α ist das gemittelte $\langle \varepsilon_2(\omega) \rangle$ gegeben durch die gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit $\langle W \rangle$ (III.11). Hier werden wir gleich eine wesentliche Näherung vornehmen. Wir ersetzen nämlich den Mittelwert des Produktes durch das Produkt der Mittelwerte

$$\langle \mathrm{Im}\, G_E \,\mathrm{Im}\, G_{E+\omega}\rangle \approx \langle \mathrm{Im}\, G_E\rangle \langle \mathrm{Im}\, G_{E+\omega}\rangle$$

Exakt gilt eine Bethe-Salpeter-Gleichung (Edwards[2]).

$$\langle \mathrm{Im}\, G_E \,\mathrm{Im}\, G_{E+\omega}\rangle = \langle \mathrm{Im}\, G_E\rangle\langle \mathrm{Im}\, G_{E+\omega}\rangle + \langle \mathrm{Im}\, G_E\rangle\langle \mathrm{Im}\, G_{E+\omega}\rangle V_{\mathrm{eff}} \langle \mathrm{Im}\, G_E \,\mathrm{Im}\, G_{E+\omega}\rangle$$

Die Näherung $V_{\mathrm{eff}}=0$ bedeutet eine Vernachlässigung der durch die Mittelung entstehenden effektiven Elektron-Loch Wechselwirkung. Wie Edwards gezeigt hat, ist im Fall schwacher Potentiale V_{eff} proportional zu v^2, also repulsiv, während die in Einelektronennäherung vernachlässigte Elektron-Loch Wechselwirkung natürlich attraktiv ist. Man hofft nun, daß die wesentlichen physikalischen Aussagen bereits im ersten Glied der Bethe-Salpeter-Gleichung enthalten sind.

Dann ist

$$\langle E_2(\omega)\rangle = \frac{\alpha}{\omega^2 V}\int_{E_1}^{E_2} dE\; d^3x\, d^3y\, \vec{e}\nabla_x \langle \mathrm{Im}\, G_E(\vec{x},\vec{y})\rangle\, \vec{e}\nabla_y \langle \mathrm{Im}\, G_{E+\omega}(\vec{y},\vec{x})\rangle$$

$$= \frac{\alpha}{V\omega^2}\int_{E_1}^{E_2} dE\, d^3x\, d^3y\, \vec{e}\nabla_x \mathrm{Im}\Big\{ g_0(\vec{x}-\vec{y}) + \qquad \text{(IV.19)}$$

$$+ \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^3}\sum_{LL'}\int \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\, Y_L(\hat{k})}{E+i\varepsilon-k^2}\,\frac{T_L(k,x)}{T_L}\,T^{m}_{LL'}(k)\,\frac{T_{L'}(x,k)}{T_{L'}}\,\frac{e^{-i\vec{k}\vec{y}}\, Y_{L'}(\hat{k})}{E+i\varepsilon-k^2}\, d^3k\Big\}_E$$

$$\times \vec{e}\nabla_y \mathrm{Im}\Big\{ g_0(\vec{y}-\vec{x}) + \int e^{i\vec{k}'\vec{y}} \cdots\cdots\cdots e^{-i\vec{k}'\vec{x}}\, d^3k' \Big\}_{E+\omega}$$

Dieser Ausdruck zeigt, daß im Gegensatz zur Zustandsdichte allein die in den Streuphasen enthaltene Information über das Potential nicht mehr ausreicht. Die Integrale über x und y liefern immer Funktionen der Art

$$T_L^{(E)}(k_1, k_2) = \int j_L(kr)\, Y_L(r)\left[v(r)\,\delta(\vec{r}-\vec{r}') + v(r)\, G_A^{(E)}(\vec{r}, \vec{r}')\, v(r')\right] Y_L(r')\, j_L(k'r')\, d^3r\, d^3r'$$

die die Kenntnis der genauen Form des Potentials zu ihrer Berechnung voraussetzen.

Das Problem liegt nun darin, $T_{LL'}^{m}$ zu bestimmen. Man hat dabei folgendermaßen vorzugehen: Zunächst wählt man eine Menge von nicht mehr reduziblen Diagrammen und bildet daraus eine Näherung für G^m . Dann hat man das gekoppelte Gleichungssystem (IV.15 u. 16) zu lösen. Dieses ist in voller Allgemeinheit derart kompliziert, daß man sich zu drastischen Näherungen genötigt sieht. Die Ergebnisse, die man dann erhält, scheinen jedoch geeignet, allgemeine qualitative Aussagen über $\langle n(E) \rangle$ und $\langle \varepsilon_i(\omega) \rangle$ zu machen.

V Die Näherung

A Die Zustandsdichte

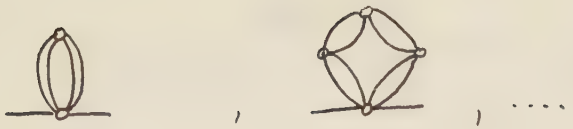
1. Genäherte Ausdrücke für S, T^m und $\langle n(E)\rangle$

Schreibt man sich die Menge aller Diagramme hin, die aus einem Diagramm mit n Atomen unter Anwendung der Regeln auf Seite 44 hervorgehen, so ist darin ein Diagramm enthalten, in dem bei jeder G-Linie eine Zweizentren-Korrelationsfunktion als Faktor steht. Läßt man alle übrigen Diagramme weg, so bedeutet diese Näherung physikalisch, daß nur zwei aufeinanderfolgende Streuungen korreliert sind, die dritte Streuung wird durch die genaue Lage des ersten Zentrums nicht mehr beeinflußt. In Stoffen ohne ausgeprägte Nahordnung, etwa in Flüssigkeiten wird diese Näherung sinnvoll sein, während sich Halbleiter, wie etwa Selen, Tellur oder Germanium dadurch nicht beschreiben lassen. Deren halbleitende Eigenschaften in der amorphen Phase lassen sich nur dadurch erklären, daß hier noch weitgehend die Nahordnung des entsprechenden Kristalls vorliegt.(Fletcher[28],Stuke[25])Eine Nahordnung kann man jedoch allein mit Hilfe einer Zweizentren-Korrelationsfunktion nicht beschreiben.

Höhere Korrelationsfunktionen werden dargestellt durch ein Produkt von g_2-Funktionen. Etwa

$$g_3(\vec{\ell}_1,\vec{\ell}_2,\vec{\ell}_3) = g_2(\vec{\ell}_1-\vec{\ell}_1)\,g_2(\vec{\ell}_2-\vec{\ell}_3)\,g_2(\vec{\ell}_3-\vec{\ell}_1)$$

mit $h_3=0$. Ebenso werden alle höheren Clusterfunktionen gleich Null gesetzt. Zusätzlich werden noch alle Diagramme weggelassen, die eine h_2-Funktion enthalten für Atome, die nicht durch eine G-Linie verbunden sind. Nimmt man als Näherung für G^m nur das einfachste Diagramm mit, so vernachlässigt man zudem noch alle Clusterdiagramme der Form

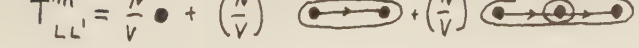


Diese beschreiben die Streuung eines Elektrons an einem isolierten Cluster von Atomen. Den Effekt dieser Näherung werden wir weiter unten an einem einfachen Beispiel diskutieren. Ob diese Näherung gerechtfertigt ist und wie groß der Fehler dabei ist, läßt sich wegen der höchst komplizierten Gestalt der zu diesen Diagrammen gehörenden Ausdrücke nicht sagen. Meist werden diese Diagramme ohne stichhaltige Begründung weggelassen, oder es werden mathematische Schwierigkeiten als Grund angeführt ("to avoid mathematical difficulties", Yonezawa[13]).

Wir setzen also für

$$G^{m}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') = G_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\, g_{2}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') \qquad (V.1)$$

und bekommen daraus für

$T^{m}_{LL'} =$  (V.2)

Bereits der dritte Summand auf der rechten Seite verletzt die Randbedingung, daß $T^{m}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}')$ verschwindet, wenn zwei Atomkugeln überlappen:

$$T^{m}_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') = 0 \qquad \text{für} \quad |\vec{\ell}-\vec{\ell}'| < a .$$

Nimmt man allerdings außer den Diagrammen für G^{m} noch alle Diagramme der Form

mit, so erhält man wegen $g_2 = 1 + h_2$

$$T^m_{LL'}(\vec{\ell}-\vec{\ell}') = \frac{N}{V}\bullet + \left[\left(\frac{N}{V}\right)^2 \bullet\!\!\rightarrow\!\!\bullet + \left(\frac{N}{V}\right)^3 \bullet\!\!\rightarrow\!\!\bullet\!\!\rightarrow\!\!\bullet + \cdots\right] g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}')$$

$$- \frac{N}{V} S G \frac{N}{V} S\, g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}')\, h_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}').$$

Wir machen über die Form von g_2 die Annahme

$$g_2(r) = \begin{cases} 1 & r > a \\ \\ 0 & r < a \end{cases}$$

d.h.

$$g_2(r)\, h_2(r) \equiv 0,$$

und wollen dies die konstante Verteilung nennen.
Für T^m gilt dann

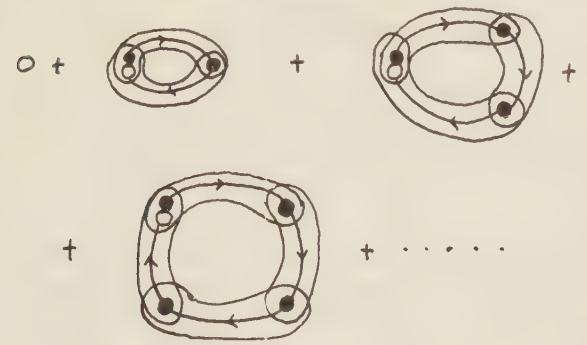
$$T^m_{LL'}(\vec{r}) = \frac{N}{V} S_{LL'} \delta(\vec{r}) + \frac{1}{(2\pi)^3} \int \left(\frac{\frac{N}{V} S G^m(\vec{k}) \frac{N}{V} S}{1 - G^m(\vec{k}) \frac{N}{V} S} \right)_{LL'} e^{i\vec{k}\vec{r}}\, d^3k\, g_2(r)$$

(V.3)

und für $G^m_{LL'}(\vec{k})$

$$G^m_{LL'}(\vec{k}) = \int e^{-i\vec{k}\vec{r}}\, G_{LL'}(\vec{r})\, g_2(r)\, d^3r = G^{m\,PZ}_{LL'}(\vec{k}). \quad \text{(V.4)}$$

$S_{LL'}$ besteht jetzt aus den Diagrammen



(V.5)

Wir mitteln mit einer isotropen Funktion $g_2(|\vec{r}|)$. Dies hat eine wichtige Konsequenz: Es stellt sich nämlich heraus, daß der Ausdruck

$$\sum_{LL'} Y_L(\hat{k}) \frac{T_L(k,x)}{T_L} \overline{T}^{m}_{LL'}(\vec{k}) \frac{T_{L'}(x,k)}{T_{L'}} Y_L(\hat{k}) \qquad (V.6)$$

unabhängig ist von der Richtung des Vektors $\vec{k}$. Dies sieht man so:
Die Näherung für T^m kann man auch aus Gleichung (III.6) herleiten, wenn man jedes $g_0(\vec{p}-\vec{s}'+\vec{\ell}-\vec{\ell}')$ im Innern des Integrals mit $g_2(\vec{\ell}-\vec{\ell}')$ multipliziert und über alle $\vec{\ell}$ integriert. Wendet man nun auf beide Argumente von $G(\vec{r},\vec{r}')$ dieselbe Drehung an, so bleibt wegen der Isotropie von g_0 und g_2 diese Funktion invariant. Dreht man nun G in der Form (IV.13) um einen beliebigen Winkel, so folgt aus der Drehinvarianz von G die von (V.6).

Legt man nun $\vec{k}$ speziell in z-Richtung, so daß

$$Y_L(\hat{k}) = Y_L(0) = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2},$$

dann lautet (V.6)

$$\sum_{LL'} \frac{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}}{4\pi} \cdot \frac{T_L(k,x)}{T_L} T^m_{LL'}(k) \frac{T_{L'}(x,k)}{T_{L'}},$$

wobei in den in $T^m_{LL'}$ enthaltenen Kugelfunktionen immer $\hat{k} = 0$ zu setzen ist.
Unsere Aufgabe liegt nun darin, das Integral

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{k}\vec{\tau}} \left(\frac{\frac{N}{V} S G^m(k) \frac{N}{V} S}{1 - G^m(k) \frac{N}{V} S} \right)_{LL'} d^3k$$

zu berechnen. Dazu suchen wir uns die Nullstellen der im Nenner des Integranden stehenden Determinante. Die Winkelintegration läßt sich nach dem oben gesagten leicht ausführen, es bleibt ein Integral über den Betrag von $\vec{k}$ von $-\infty$ bis ∞, das die Funktion $e^{ik\tau}$ enthält. Der Integrationsweg läßt sich dann in der oberen Halbebene schließen. $T^m_{LL'}(\tau)$ ist dann gegeben als eine Summe über die Residuen des Integranden an den Nullstellen der Determinante mit positivem Imaginärteil.

$$T^m_{LL'}(\vec{\tau}) = \frac{N}{V} S_{LL'} \delta(\vec{\tau}) + \sum_\nu A^{(\nu)}_{LL'} \frac{e^{ik_\nu \tau}}{\tau} g_2(\tau) \qquad (V.7)$$

$A^{(\nu)}_{LL'}$ hängt ab von der Lage des Pols (der Nullstelle der Determinante), von der Energie und von der Matrix S.

Diese läßt sich wegen (IV.15b) wiederum durch $A^{(\nu)}_{LL'}$ ausdrükken

$$S_{LL'} = T_L \delta_{LL'} - \frac{4\pi i V}{N} T_L \sum_{\nu} A^{(\nu)}_{LL'} \cdot \frac{e^{i(\varkappa+k_\nu)a}}{\varkappa + k_\nu} . \qquad (V.8)$$

Für die Zustandsdichte erhält man wegen (IV.17)

$$\langle n(E)\rangle = \frac{\varkappa}{4\pi^2} + \frac{N}{\pi V} \sum_{L} \operatorname{Im} \frac{d \ln T_L}{d E}$$

$$- 4 \operatorname{Im} i \sum_{L} \frac{d \ln T_L}{d E} \sum_{\nu} A^{(\nu)}_{LL} \frac{e^{i(\varkappa+k_\nu)a}}{\varkappa + k_\nu}$$

$$- 2 \operatorname{Im} i \sum_{L} \sum_{\nu} A^{(\nu)}_{LL} \frac{e^{i(\varkappa+k_\nu)a}}{\varkappa+k_\nu} \cdot \frac{a - \frac{1}{\varkappa+k_\nu}}{\varkappa} \qquad (V.9)$$

Zur Berechnung dieses Ausdrucks interessieren uns folgende Fragen:
Wieviel Pole haben wir zu erwarten? Tragen alle Pole wesentlich zu $\langle n(E)\rangle$ bei oder genügt eventuell die Kenntnis einer beschränkten Zahl von Polen? Wie sehen die aus den Residuen gebildeten Matrizen $A^{(\nu)}_{LL'}$ aus?
Hat man erst einmal diese Fragen beantwortet, dann kann man $\langle n(E)\rangle$ leicht angeben, denn die Berechnung der Streumatrix T_L läßt sich mit Hilfe der Formeln(II.11,12 und 18) durchführen. Die Summen über L sind beschränkt, sie laufen jedenfalls im uns interessierenden Energiebereich von l=0 bis l=2 oder 3.(An der Bildung der Energiebänder sind im wesentlichen nur s, p und d Elektronen beteiligt).

2. s-Wellen Streuung

In den Ausdruck für $\langle n(E) \rangle$ gehen infolge der isotropen Mittelung nur die Diagonalelemente von T^m ein. T^m beschreibt die Streuung des Elektrons im gemittelten Medium, das Diagonalelement speziell die Streuung, bei der der Drehimpuls erhalten bleibt. D.h. die in $\langle n(E) \rangle$ gezählten Zustände haben reinen s, p oder d Charakter, es kommen keine Drehimpulsmischungen vor wie in Kristallen. Oder besser: Unsere Näherung kann nur solche Zustände beschreiben.

Unser Modell soll nun folgende Eigenschaften besitzen:

1) Es soll so beschaffen sein, daß die isotrope Mittelung mit einer Zweizentren-Korrelationsfunktion

$$g_2(r) = \begin{cases} 1 & r > a \\ 0 & r < a \end{cases}, \quad a > 0$$

eine gute Näherung darstellt.

2) Die Potentiale sollen nur einen gebundenen s-Zustand besitzen bei

$$E_0 = -\varkappa_0^2.$$

Alle T-Matrixelemente sollen klein sein bis auf T_0. Dies kann man durch punktförmige Streuzentren erreichen.

Wir erhalten nun für die einzelnen Größen folgende relativ einfache Ausdrücke.

$$G_{00}^m(\vec{r}) = \varkappa h_0^+(\varkappa r) g_2(r), \quad r > a$$

$$G_{00}^{m}(\vec{k}) = \varkappa \int h_0^+(\varkappa r)\, g_2(r)\, e^{-i\vec{k}\vec{r}}\, d^3r$$

$$= 4\pi\varkappa \int_a^\infty h_0^+(\varkappa r)\, j_0(kr)\, r^2\, dr$$

(Das Integral konvergiert, da $\varkappa$ einen kleinen positiven Imaginärteil hat.)

$$= -\frac{2\pi}{k}\left(\frac{e^{i(\varkappa+k)a}}{k+\varkappa} + \frac{e^{i(\varkappa-k)a}}{k-\varkappa}\right). \qquad (V.11)$$

Die Pole k_ν bestimmen sich dann aus den Nullstellen der Funktion $f(k)$:

$$f(k) = 1 - \frac{N}{V} G_{00}^{m}(k)\, S_{00}$$

$$= 1 + 2\pi\frac{N}{V} S_{00}\, \frac{e^{i\varkappa a}}{k}\left(\frac{e^{ika}}{k+\varkappa} + \frac{e^{-ika}}{k-\varkappa}\right). \qquad (V.12)$$

$$\mathrm{Im}\, k_\nu > 0.$$

Für S_{00} gilt

$$S_{00} = T_0 - \frac{4\pi i V}{N} T_0 \sum_\nu A_{00}^{(\nu)}\, \frac{e^{i(\varkappa+k_\nu)a}}{\varkappa + k_\nu}. \qquad (V.13)$$

Durch Integration von (V.7) erhält man, wenn man den Nenner in der Nähe jedes Pols in eine Taylorreihe entwickelt, für $A_{00}^{(\omega)}$

$$A_{00}^{(\omega)} = \frac{-\frac{1}{4\pi}\frac{N}{V} S_{00}\,(\bar{E}-k_\nu^2)}{1-\frac{2\pi N}{V} S_{00}\, e^{ixa}\left(\left(\frac{a}{k_\nu}-\frac{ix}{k_\nu^3}\right)\sin k_\nu a + \frac{iax}{k_\nu^2}\cos k_\nu a\right)} .$$

(V.14)

Dabei wurde vorausgesetzt, daß alle Nullstellen von $f(k)$ einfach sind, was vernünftig erscheint, wenn man bedenkt, daß das gemittelte System außer der Rotationssymmetrie, die wir bereits ausgenutzt haben, keine weiteren Symmetrien mehr besitzt.
Damit wird

$$S_{00} = T_0 + T_0 S_{00}$$

$$xi\sum_\nu \frac{e^{i(x+k_\nu)a}\,(x-k_\nu)}{1-\frac{2\pi N}{V} S_{00}\, e^{ixa}\left(\left(\frac{a}{k_\nu}-\frac{ix}{k_\nu^3}\right)\sin k_\nu a + \frac{iax}{k_\nu^2}\cos k_\nu a\right)}$$

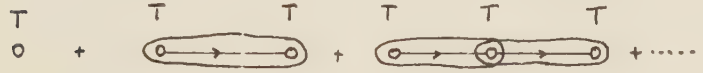
(V.15)

Anhand der Gleichungen (V.12) und (V.15) lassen sich einige interessante Schlüsse über das Verhalten der Pole k_ν in der komplexen k-Ebene ableiten.

3. Die Pole

a) Die PZ-Näherung

Vergleicht man (IV.9) mit (IV.13), so sieht man, daß sich die PZ-Näherung von der unsrigen dadurch unterscheidet, daß bei PZ S=T gesetzt wird. Es werden nur die allereinfachsten Diagramme der Form



mitgenommen, während diejenigen, die Beiträge zur renormierten Wechselwirkung S enthalten, weggelassen werden, z.B.

(mit den zugehörigen g_2)
Solche Diagramme sind in unserer Näherung enthalten. Wie wirkt sich die PZ-Näherung aus? Um diese Frage zu beantworten, berechnen wir die Pole für die Energie des gebundenen Zustandes E_0. Da bei dieser Energie T_0 divergiert, erhält man die k_ν aus

$$\frac{e^{ik_\nu a}}{k_\nu + \varkappa} + \frac{e^{-ik_\nu a}}{k_\nu - \varkappa} = 0.$$

Ist $|k_\nu| \gg |\varkappa|$, so nähern sich die Pole der reellen Achse und gehorchen näherungsweise

$$k_\nu \approx \frac{\pi}{a}\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Die mittlere T-Matrix T^m und damit die Green'sche Funktion wird dann für große $|k_\nu|$ eine Überlagerung aus ungedämpften Kugelwellen, d.h. sie verhält sich wie eine Summe über Green'sche Funktionen für freie Elektronen zu den Energien k_ν^2 .Daraus folgt, daß die zugehörigen Wellenfunktionen ebene Wellen sind bzw. eine Überlagerung daraus, die sich über den ganzen amorphen Stoff ohne räumliche Dämpfung erstreckt.
Ein weiteres unphysikalisches Ergebnis der PZ-Methode für Energien in der Nähe des gebundenen Zustandes folgt, wenn man in der Gleichung (IV.17) für n(E) S=T einsetzt. Dann ist nämlich der zweite Term gerade gleich einer δ -Funktion

$$\frac{N}{V}\,\delta(E+\varkappa_0^2)$$

Denn für negative Energien ist T reell und damit auch

$\frac{d \ln T_0}{dE}$, außer an der Stelle $E=E_0$, da T hier divergiert.

Die Zustandsdichte hat also eine Singularität bei $E=E_0$. Man erwartet jedoch bei nicht zu geringer Dichte der Zentren durch die Wechselwirkung der einzelnen Streuprozesse untereinander ein Band endlicher Höhe. Dieses erhält man auch tatsächlich mit Hilfe der renormierten Wechselwirkung S, wie in den folgenden Abschnitten klar werden wird.

Die Methode von PZ, basierend auf dem Abbrechen einer Hierarchie von Integralgleichungen, scheint also nicht geeignet zu sein, das Energiespektrum der Elektronen in amorphen Stoffen zu berechnen, zumindest im Bereich negativer Energien, sofern das Einzelpotential einen gebundenen Zustand besitzt. Legt man allerdings einen Kristall zugrunde, so ist diese Methode exakt und identisch mit

der KKR-Methode[17].

b) Die Pole bei renormierter Wechselwirkung
Aus (V.15) folgt für S:

$$S_{oo} = \frac{T_o}{1 - iT_o \sum_\nu e^{i(\varkappa+k_\nu)a}(\varkappa - k_\nu)\left[1 - \frac{2\pi N}{V} S_{oo} e^{i\varkappa a}\left(\left(\frac{a}{k_\nu} - \frac{i\varkappa}{k_\nu^2}\right)\sin k_\nu a + \frac{ia\varkappa}{k_\nu^2}\cos k_\nu a\right)\right]^{-1}}$$

Man sieht, daß S bei der Energie des gebundenen Zustands im allgemeinen nicht divergiert, sondern gegeben ist durch

$$S_{oo} = \left[-i\sum_\nu \frac{e^{i(\varkappa+k_\nu)a}(\varkappa - k_\nu)}{1 - \frac{2\pi N}{V} S_{oo} e^{i\varkappa a}\left(\left(\frac{a}{k_\nu} - \frac{i\varkappa}{k_\nu^2}\right)\sin k_\nu a + \frac{ia\varkappa}{k_\nu^2}\cos k_\nu a\right)}\right]^{-1}$$

bei $E=E_o^o$. (V.16)

Dann bleibt aber der zweite Term in (V.9)

$$\mathrm{Im}\ \frac{d\ln T_o}{T_o\, dE} S_{oo} < \infty \quad , \qquad E \longrightarrow \bar{E}_o$$

endlich im Gegensatz zur PZ-Näherung.
Untersuchen wir die Pole k_ν zunächst für $E=E_o$. (V.12) hat im allgemeinen unendlich viele Nullstellen. Wir interessieren uns nur für solche mit positivem Imaginärteil. Wir nummerieren sie so, daß der Betrag von k_ν mit ν wächst. Da für endliches S der Ausdruck

$$\left(\frac{e^{ik_\nu a}}{k_\nu + \varkappa} + \frac{e^{-ik_\nu a}}{k_\nu - \varkappa}\right)\frac{1}{k_\nu}$$

von Null verschieden ist, wird der Imaginärteil der Pole mit wachsendem ν nicht gegen Null gehen. Es möge nun einen Pol k_{ν_o} so geben, daß

$$\left|\frac{e^{ik_{\nu_o}a}}{(k_{\nu_o}+\varkappa)k_{\nu_o}}\right| \ll \left|\frac{e^{-ik_{\nu_o}a}}{(k_{\nu_o}-\varkappa)k_{\nu_o}}\right| \quad , \quad |k_{\nu_o}| \gg |\varkappa|$$

Dann haben wir eine Chance, einen Pol mit größerem ν zu finden nur dann, wenn gleichzeitig $\mathrm{Re}\, k_\nu$ und $\mathrm{Im}\, k_\nu$ größer werden. Es ist nämlich dann

$$k_\nu^2 \, e^{i k_\nu a} \approx -2\pi \frac{N}{V} S_{00}$$

Schreibt man für S

$$S_{00} = T_0 + i T_0 S_{00} \sum_{\nu=1}^{\nu_0} \frac{e^{i(x+k_\nu)a}}{1 - \frac{2\pi N}{V} S_{00} e^{ixa}\left(\left(\frac{a}{k_\nu} - \frac{ix}{k_\nu^3}\right)\sin k_\nu a + \frac{iax}{k_\nu^2}\cos k_\nu a\right)}$$

$$+ i T_0 S_{00} \sum_{\nu=\nu_0+1}^{\infty} \quad \text{»}$$

so ist

$$i \sum_{\nu=\nu_0+1}^{\infty} \cdots\cdots \approx \frac{2}{a} \sum_{\nu=\nu_0+1}^{\infty} e^{i k_\nu a} .$$

Die Realteile der k_ν mit $\nu > \nu_0$ unterscheiden sich etwa um $\frac{2\pi}{a}$.

$$\sum_{\nu=\nu_0+1}^{\infty} e^{i k_\nu a}$$

stellt dann eine konvergente Reihe dar, deren Summe klein ist gegen

$$\sum_{\nu=1}^{\nu_0} \cdots\cdots$$

Diese Summe ist endlich, denn nach den Sätzen der Funktionnentheorie hat $f(k)$ in dem endlichen Gebiet, das definiert ist durch

$$0 < \mathrm{Im}\, k < \mathrm{Im}\, k_{\nu_0} \quad , \quad |\mathrm{Re}\, k| < |\mathrm{Re}\, k_{\nu_0}|$$

nur endlich viele Nullstellen.

Für die Verteilung der Pole in der oberen k-Halbebene würde man also etwa folgendes Bild erwarten:

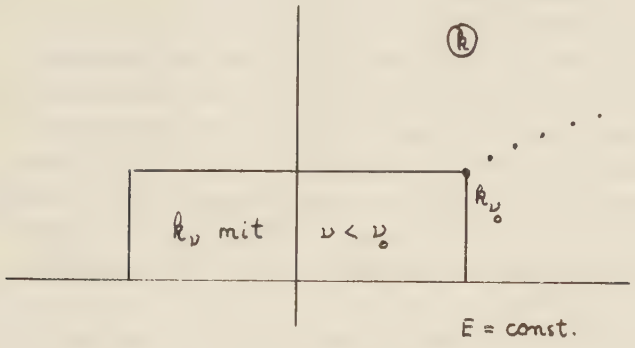


Abb. 2. Verteilung der Pole in der komplexen k-Ebene.

Je kleiner S wird, desto steiler wird die Kurve, auf der für feste Energien die Pole liegen.
Für große positive Energien geht $G \to g_0$, es muß dann $S \to 0$ gehen. Es existiert dann nur ein Pol mit kleinem Imaginärteil, alle übrigen verschwinden mit gegen Unendlich gehendem positiven Imaginärteil. Dieser Pol liegt in der Nähe der reellen Achse bei $k_0 \approx \varkappa$ und liefert den Hauptbeitrag zur Zustandsdichte.

Wie kann man nun das Verhalten der Pole physikalisch interpretieren?
Wir haben gesehen, daß Pole mit genügend großem Imaginärteil nur wenig beitragen zu G ,damit auch zu S ,T^m und $\langle n(E) \rangle$. Für große positive Energien liefert der Pol in der Nähe der reellen Achse den Hauptbeitrag. Die Green'sche Funktion beschreibt in diesem Fall ein Teilchen, das sich ähnlich wie ein freies Elektron verhält, das durch die Green'sche Funktion g_0 in k-Darstellung repräsentiert wird:

$$g_0(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{E + i\varepsilon - k^2} \,.$$

Der Imaginärteil von $g_0(\vec{k})$ ist eine δ-Funktion:

$$-\frac{\pi}{(2\pi)^3}\,\delta(x^2-k^2)$$

Je größer der Imaginärteil von k_0 wird, desto niedriger und breiter wird das Maximum des Imaginärteils von $\langle G(\vec{k})\rangle$. Diesen Fall hat Edwards [3,4] ausführlich diskutiert, indem er schwache Potentiale vorausgesetzt hat. In Anlehnung an den Sprachgebrauch der statistischen Physik sagt man, die Green'sche Funktion mit den oben genannten Eigenschaften beschreibe ein "Quasiteilchen". Dieses Quasiteilchen ist umso besser definiert, je näher der Pol von $\langle G(\vec{k})\rangle$ der reellen Achse liegt.
Oft sagt man auch, das Quasiteilchen besitze eine lokalisierte Wellenfunktion, deren Reichweite gegeben ist durch den Imaginärteil von k_0. Nach der Mittelung sind wir jedoch nicht mehr in der Lage, Wellenfunktionen zu bestimmen. Vielmehr kann man den komplexen Pol so interpretieren: Wir betrachten die in einer speziellen Konfiguration von Streuzentren vorhandene Wellenfunktion und sehen nach, wie groß das Volumen ist, in dem die Wellenfunktion eine relativ zur Phasenlage in einem festen Punkt gut definierte Phasenbeziehung besitzt. Die Größe dieses Volumens ist dann gegeben durch den Imaginärteil von k_0. Ist derselbe Null, so ist die zugehörige Wellenfunktion über den vollen Raum kohärent. Dies ist der Fall für freie Elektronen, die die Wellenfunktion

$$e^{i\vec{x}\vec{r}}, \qquad |\vec{x}| \text{ reell},$$

haben, sowie für die Elektronen in Kristallen, deren Wellenfunktionen Blochwellen sind der Form

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\,u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad |\vec{k}| \text{ reell},$$

mit gitterperiodischem $u_{\vec{k}}(\vec{r})$. In ungeordneten Potentialfeldern werden offenbar die Elektronen so gestreut, daß die Wellenfunktionen ein endliches Kohärenzvolumen erhalten.

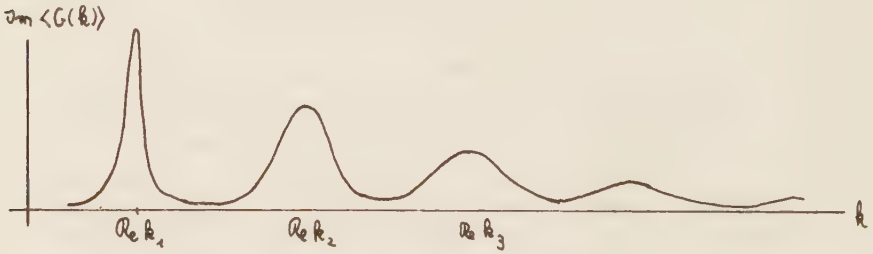
Folgender Schluß scheint nun möglich:
In einem Kristall mit periodisch angeordnenen Streuzentren ist die Wellenfunktion vollständig kohärent. Führen wir eine Störung der Periodizität so ein, daß die Nahordnung über große Bereiche fast ungestört bleibt, so wird die Wellenfunktion kohärent sein in Bereichen derselben Größenordnung, der Imaginärteil von k_0 wird relativ klein bleiben. Je größer die Unordnung wird, desto kleiner wird das Kohärenzvolumen, desto größer der Imaginärteil von k_0 werden.
Andererseits wirkt sich die Unordnung umso stärker aus, je größer die Wechselwirkung des Elektrons mit den Zentren ist. Speziell für Energien in der Nähe der gebundenen Zustände wird die Situation sehr kompliziert. Wir haben gesehen, daß dann eine endliche Anzahl von Polen zur Green'schen Funktion und zur Zustandsdichte beiträgt, deren Imaginärteile nicht klein zu sein brauchen.

Die Gestalt der Green'schen Funktion $\langle G(\vec{k}) \rangle$ in Abhängigkeit von reellem $|\vec{k}|$ läßt sich in diesem Fall kaum ableiten. Wir halten jedoch folgenden Analogieschluß für plausibel:

Die Green'sche Funktion eines Kristalls hat für feste Energie Pole k_i ,die in der ersten Brillouin-Zone liegen und sich durch gewisse Symmetrieoperationen ineinander überführen lassen. Sie sind gegeben durch die Nullstellen der Determinante (IV.18).Weitere Pole erhält man, indem man zu jedem Pol in der ersten Brillouin-Zone beliebige ganzzahlige Vielfache reziproker Gittervektoren addiert. Alle diese Pole sind reell. Die Pole außerhalb der ersten B.Z. beschreiben sozusagen die Oberwellen zu den durch die erste B.Z. gegebenen Grundwellen.In Kristallen enthalten diese Oberwellen keine zusätzliche physikalische Information, die erste B.Z. reicht zur Beschreibung der Elektroneneigenschaften völlig aus.
Geht man nun von einer periodischen Verteilung der Potentiale über zu einer ungeordneten, so existieren keine reziproken Gittervektoren und Brillouin-Zonen mehr. Es

ist nicht mehr möglich, sich eine kleine Anzahl von Polen zu suchen, die die volle Information über die Elektronen enthalten. Vielmehr müßte man eigentlich alle Pole mitnehmen, wir haben jedoch gesehen, daß man diejenigen mit großem Imaginärteil vernachlässigen kann.
Der Imaginärteil der Green'schen Funktion wird folgende Form haben. In Kristallen haben wir eine Menge periodisch verteilter δ-Funktionen vor uns:

In amorpher Verteilung haben wir dann in Anlehnung an Abb.2:



Wird die Energie positiv und immer größer, so bleibt schließlich nur noch das erste Maximum übrig, das mit steigender Energie höher und schmaler wird.

---

4. Konstante Verteilung von Punktstreuzentren
In einem einfachen Modell lassen sich die Gleichungen für S , T^m und $\langle n(E) \rangle$ analytisch lösen. Dieses Modell hat Lloyd berechnet, wir wollen deshalb nur die Ergebnisse anführen und anschließend daraus einige Schlüsse ziehen über die Güte unserer Näherung.

Das einzelne Potential soll so beschaffen sein, daß seine

Reichweite a gegen Null geht, seine Stärke jedoch so gegen Unendlich, daß ein gebundener s-Zustand bei

$$E_0 = -\varkappa_0^2$$

erhalten bleibt. Dann ist die T-Matrix gegeben durch

$$T_0 = \frac{1}{\varkappa_0 + i k}$$

Aus (V.12) erhält man als Bestimmungsgleichung für die Pole

$$k_0^2 = E - \frac{4\pi N}{V} S_{00}$$

(V.15) liefert sofort

$$S_{00} = \frac{1}{\varkappa_0 + i k_0}$$

Aus diesen beiden Gleichungen leitet man eine kubische Gleichung zur Bestimmung der Pole her. Es existiert nur ein Pol mit positivem Imaginärteil, dessen positiver Realteil die Zustandsdichte ergibt.

$$\langle n(E) \rangle = \frac{1}{4\pi^2} \operatorname{Re} k_0$$

Man erhält dann für $\langle n(E) \rangle$ folgende Kurven:

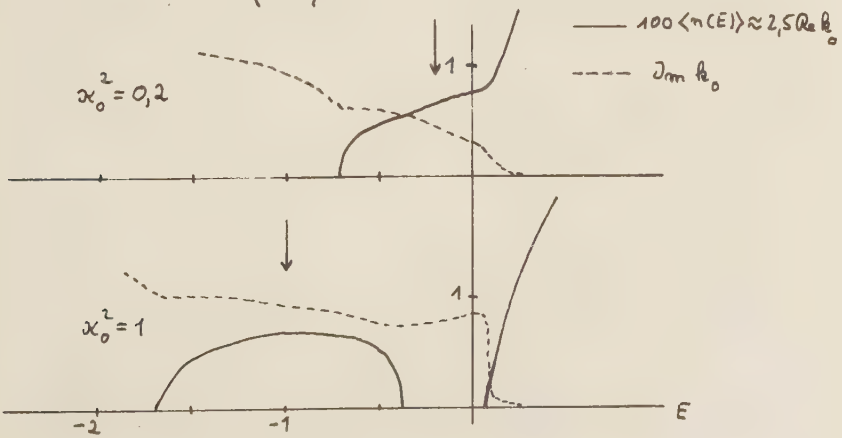


Abb. 3. Zustandsdichten für verschiedene Werte von $\varkappa_0$.

Die Dichte der Streuzentren ist dabei N/V= 0.005. Die Lage des gebundenen Zustands des Einzelpotentials ist durch einen Pfeil angegeben.
Im Zusammenhang mit diesem Ergebnis sind nun drei wichtige Bemerkungen zu machen, von denen die ersten beiden das Beispiel, die dritte unsere Näherung betrifft.

1) Liegt die Energie des gebundenen Zustands tief genug, so erhält man eine Energielücke zwischen dem Band und den etwas modifizierten freien Elektronen. Die zu dem Band gehörenden k_0 haben einen Imaginärteil, der etwa den Wert α_0 hat, während der Realteil wesentlich kleiner ist. Es hat hier offenbar keinen Sinn, von Quasiteilchen zu sprechen, auch die physikalische Natur der in $\langle n(E) \rangle$ gezählten Zustände ist unklar.
Der Grund dafür liegt in dem gegen Null gehenden Ausschlußradius a, d.h. die Streuzentren können mit endlicher Wahrscheinlichkeit beliebig dicht liegen. Das bewirkt, daß die Wellenfunktion nur in sehr kleinen Volumina eine feste Phasenbeziehung besitzt.

2) Untersucht man die Lösung der kubischen Gleichung für größere α_0, d.h. tiefer liegende Bänder, so sieht man, daß zum einen der Realteil von k_0 immer kleiner wird und zum anderen das Band immer schmaler. Dasselbe Ergebnis erhält auch Kramer[27], der von einer etwas allgemeineren Annahme über das Potential ausgeht, dann aber ein einfaches Beispiel behandelt, das im wesentlichen mit dem Lloyd-Beispiel identisch ist. Ein Blick auf (III.10) zeigt, daß das Integral

$$\int_{-\infty}^{0} \langle n(E) \rangle \, dE = \frac{N}{V}$$

unabhängig von der Energie des gebundenen Zustands $E_0=-\alpha_0^2$ ist. Für $E_0=-1$ liefert eine rohe Abschätzung der Fläche unter der Kurve $\langle n(E) \rangle$ für negative Energien noch etwa den Wert 0.005=N/V, während nach dem oben gesagten für tiefer liegende gebundene Zustände das Integral kleiner wird. Betrachtet man jedoch (V.9), so sieht man,daß der Faktor

e^{ixa} für große negative Energien dafür sorgt, daß $\langle n(E)\rangle$ allein durch die beiden ersten Terme gegeben ist:

$$\langle n(E)\rangle \approx n_0(E) + \frac{N}{\pi V}\frac{d\,\mathrm{Im}\,T_0}{dE} = n_0(E) + \frac{N}{V}\int(E+\varkappa_0^2).$$

Das Integral darüber von $-\infty$ bis 0 ist wieder gleich der Dichte. Wo liegt also im Grenzfall $a\to 0$ der Grund dafür, daß $\int_{-\infty}^{0}\langle n(E)\rangle dE$ klein wird für große $\varkappa_0$? Schreiben wir dazu (V.8) in der Form

$$S_{LL'} = T_L\left(\delta_{LL'} - \frac{\pi i V}{N}\, e^{ixa}\sum_{\nu} A^{(\nu)}_{LL'}\,\frac{e^{ik_\nu a}}{k_\nu + \varkappa}\right)$$

Für große negative Energien und $a\neq 0$ wird daraus $S\approx T$, dies führt dann auf die oben angegebene vernünftige Form der Zustandsdichte. Physikalisch heißt das: Bei großen negativen Energien sind die Wellenfunktionen so stark um ein Atom herum lokalisiert, daß sie wegen des endlichen Ausschlußradius kaum überlappen, d.h. alle gebundenen Elektronen haben etwa die gleiche Energie. Auf diese Elektronen wirkt ein Atom im System so wie dasselbe Atom im Vakuum. Liegt der gebundene Zustand nicht sehr tief, etwa wie in Abb.3 bei $E_0=-1$, so wird S verschieden von T und besitzt keine Singularität bei $E=E_0$. Die Streuung an einem Atom wird auch bei endlichem a vom umgebenden Medium so beeinflußt, daß die Singularität in der Zustandsdichte eines Atoms kompensiert wird. Eben diese Kompensation wird für $a=0$ auch bei beliebig tiefen Energien erhalten bleiben.

3) Die Steigung von $\langle n(E)\rangle$ an den Bandkanten ist endlich. Man erwartet jedoch auf Grund von Fluktuationen in der Dichte der Zentren exponentielle Ausläufer (Lifshitz[29]). Bei der Vermessung der optischen Absorptionskante in amorphen Halbleitern findet man diese Ausläufer auch tatsächlich. (Stuke[25]). Der Grund für diese Unstimmigkeit liegt darin, daß wir alle Clusterdiagramme vernachlässigt haben, denn nur durch diese können wir Dichtefluktuationen innerhalb räumlich begrenzter Bereiche berücksichtigen. Durch eine Faktorisierung höherer Korrelationsfunktionen in g_2 Funktionen läßt sich das nicht erreichen.

B Die Näherung für $\langle \varepsilon_2(\omega) \rangle$

Gleichung (IV.19) liefert, wenn man über alle Ortsvariable integriert

$$\langle \varepsilon_2(\omega) \rangle \sim \frac{1}{\omega^2} \int_{\bar{E}_1}^{\bar{E}_2} d\bar{E}\, d^3k$$

$$\times \operatorname{Im} \left[\vec{e}\cdot\vec{k} \left(\frac{1}{E+i\varepsilon-k^2} + (4\pi)^2 \sum_{LL'} \frac{1}{(E+i\varepsilon-k^2)^2} \frac{T_L(k,x)}{T_L} Y_L(\hat{k})\, T_{LL'}^{m}(\hat{k})\, Y_{L'}(\hat{k}) \frac{T_{L'}(x,k)}{T_{L'}} \right) \right]_{\bar{E}}$$

$$\times \operatorname{Im} \left[\vec{e}'\cdot\vec{k} \left(\quad " \quad \right) \right]_{\bar{E}+\omega} \qquad \text{(V.16)}$$

Legt man den Polarisationsvektor in z-Richtung, so wird

$$\vec{e}\cdot\vec{k} \sim k\, Y_1(\hat{k}).$$

Da

$$\sum_{LL'} \frac{T_L(k,x)}{T_L} Y_L(\hat{k})\, T_{LL'}^{m}(\vec{k})\, Y_{L'}(\hat{k}) \frac{T_{L'}(x,k)}{T_{L'}}$$

unabhängig von der Richtung von $\vec{k}$ ist, lassen sich die Kugelfunktionen sofort integrieren. Betrachten wir nur Übergänge aus einem s-Band in ein Band bei positiven Energien, das Freien-Elektronen-Charakter hat, dann haben wir das Integral

$$\int_{\bar{E}_1}^{\bar{E}_2} d\bar{E} \int_0^{\infty} k^4\, dk\, \operatorname{Im} \left[\left(\frac{T_0(k,x)}{T_0} \cdot \frac{1}{E+i\varepsilon-k^2} \right)^2 T_{00}^{m}(k) \right]_{\bar{E}}$$

$$\times \operatorname{Im} \left[\frac{1}{E+i\varepsilon+\omega-k^2} + 4\pi \left(\frac{1}{E+i\varepsilon-k^2} \cdot \frac{T_0(k,x)}{T_0} \right)^2 T_{00}^{m}(k) \right]_{\bar{E}+\omega} \qquad \text{(V.17)}$$

zu diskutieren. Wir haben nun folgende Situation vor uns: Der Beitrag des Integrals über k ist für feste Energie dann groß, wenn das scharfe Maximum des Imaginärteils bei der Energie E+ω zusammenfällt mit einem der Maxima des Imaginärteils bei der negativen Energie E. Diese Maxima liegen in der Nähe der Realteile der Pole, sofern die Imaginärteile nicht zu groß sind.

Für kleine Imaginärteile der k_ν gilt also eine "unscharfe" Auswahlregel

$$\mathrm{Re}\, k_\nu(E) \approx \mathrm{Re}\, k_\mu(E+\omega).$$

Sind die Imaginärteile groß, so werden die Maxima zwar breiter, aber auch niedriger, so daß ihr Beitrag klein wird.
In Kristallen muß die k-Auswahlregel streng erfüllt sein. Daraus erklären sich die relativ scharfen Strukturen in den gemessenen Kurven $\varepsilon_1(\omega)$. Je größer die Unordnung wird, desto größer werden die Imaginärteile, und desto unschärfer wird die k-Auswahlregel. Die deutlichen Strukturen werden somit immer verwaschener.

VI Zusammenfassung

Das Problem der Berechnung von Einelektronenzuständen in einem System, das aus einer beliebigen Verteilung von muffin-tin Potentialen besteht, läßt sich mit der Theorie der Vielfachstreuung eines Elektrons an den Bausteinen des Systems formulieren. Man erhält eine Green'sche Funktion G, die für eine fest vorgegebene Anordnung der Streuzentren, d.h. der Atome, berechnet wird. Dazu wird G in eine Born'sche Reihe entwickelt, symbolisch

$$G = g_0 + g_0 V g_0 + g_0 V g_0 V g_0 + \cdots$$

wobei jedes Glied dieser Reihe wieder eine mehrfache Summe über alle Atomorte darstellt. Durch Zusammenfassen geeigneter Terme erreicht man, daß sich G darstellen läßt durch eine Reihe, die anstelle des Potentials eines Atoms, v, die Streumatrix dieses Potentials enthält. Die Bedingung, daß die Potentiale kugelsymmetrisch sein sollen und nicht überlappen dürfen führt dazu, daß sich der Imaginärteil von G schreiben läßt als (III.9)

$$\mathrm{Im}\, G = \mathrm{Im}\, g_0 + \mathrm{Im} \sum_{\substack{\vec{r}\vec{r}' \\ LL'}} F_L(\vec{r})\, \mathcal{J}_{LL'}(\vec{r},\vec{r}')\, F_{L'}(\vec{r}') \,.$$

Es bedeuten dabei $F_L(\vec{r})$ eine Funktion, die sich leicht berechnen läßt, wenn man das Einzelpotential v kennt, und $\mathcal{J}_{LL'}(\vec{r},\vec{r}')$ ist eine Reihe, die die räumliche Struktur des Systems und die Streuphasen $\delta_L(E)$ eines Potentials enthält (über die Streumatrix auf der Energieschale, $T_L(E)$). Die einzelnen Glieder dieser Reihe stellt man dar durch Diagramme. Die Summe der Diagramme mit n Atomen beschreibt dann die elastische Vielfachstreuung an diesem Cluster.

Mit dem Imaginärteil von G läßt sich die Dichte der Einelektronenzustände n(E), (III.10), und unter Vernachlässigung der Elektron-Loch Wechselwirkung der Imaginärteil der komplexen Dieektrizitätskonstante $\varepsilon_1(\omega)$ (III.11)

ausdrücken. n(E) ist gegeben durch die Spur über den Imaginärteil von G. Die Spurbildung führt dazu, daß sich n(E) schreiben läßt als eine Summe über Diagramme, die nur noch die Streuphasen enthalten. Es ist deshalb auch möglich, statt des Potentials eines Atoms v ein Pseudopotential $\Gamma(E)$ (II.26) anzusetzen, das dieselben Streuphasen wie v liefert, mathematisch aber eine einfache Form besitzt. Im Gegensatz dazu benötigt man zur Berechnung von $\varepsilon_\perp(\omega)$ die volle Kenntnis des Potentials.

n(E) und $\varepsilon_\perp(\omega)$ sind observable Größen. Die Experimente an amorphen Stoffen liefern allerdings nur Meßgrößen, die über sämtliche vorhandenen Konfigurationen von Atomen in der Probe gemittelt sind. Die genaue Lage aller Atome im amorphen Stoff ist prinzipiell unbekannt, es läßt sich nur die Wahrscheinlichkeit, mit der eine bestimmte Konfiguration auftritt, angeben. Man definiert dazu n-Zentren Korrelationsfunktionen, die angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine Gruppe von n Atomen in einer vorgegebenen Anordnung auftritt. Mit Hilfe dieser Funktionen werden die Mittelwerte $\langle n(E) \rangle$ und $\langle \varepsilon_\perp(\omega) \rangle$ gebildet, indem man jedes Diagramm geeignet mittelt. Wir haben dazu die n-Zentren Korrelationsfunktionen aufgeteilt in ein Produkt von Zwei-Zentren Korrelationsfunktionen und dazu höhere Clusterfunktionen addiert.

Dadurch sind wir in der Lage, Partialsummen formal aufzusummieren. Eine dieser Partialsummen führt dazu, daß statt einer T-Matrix jedes Atom mathematisch durch die renormierte Wechselwirkung S repräsentiert wird. Die gemittelte Summe aller Diagramme ist gegeben durch die mittlere T-Matrix des Systems T^m. Diese beiden Größen lassen sich berechnen aus einem gekoppelten Gleichungssystem (IV.15,16). Um physikalische Aussagen zu gewinnen, ist dieses Gleichungssystem noch zu kompliziert, so daß man an dieser Stelle zu Näherungen für $\langle G \rangle$ greifen muß.

Wir haben nur eine gewisse Partialsumme aufsummiert, und so im wesentlichen die Diagramme, die die Mehrfachstreuung an mehreren Atomen gleichzeitig beschreiben, vernachlässigt. Außerdem haben wir eine Korrelationsfunktion allein durch das Produkt von Zwei-Zentren Korrelationsfunktionen dargestellt. Die Aufgabe lag nun darin, die Lage der Pole von $\langle G(\vec{k}) \rangle$ zu bestimmen. Wir haben uns dazu auf ein Modell mit nur s-Wellenstreuung beschränkt.

Wir haben zunächst die der Methode von Phariseau und Ziman zugrunde liegende Näherung untersucht, die aus unserer dadurch hervorgeht, daß man zusätzlich solche Partialsummen wegläßt, die aus einer T-Matrix die renormierte Wechselwirkung S machen, d.h. PZ setzen S=T. Für die Energie des gebundenen Zustands eines Einzelpotentials liefert diese Näherung eine Singularität in $\langle n(E) \rangle$. Wir konnten demgegenüber zeigen, daß die renormierte Wechselwirkung S diese Singularität kompensiert und daß ein Band endlicher Höhe entsteht.

PZ haben eine Hierarchie von Integralgleichungen für gemittelte Wellenfunktionen aufgestellt und diese durch eine unserer Näherung für die Korrelationsfunktionen äquivalente Näherung nach der zweiten Gleichung abgebrochen. Wir haben die zugehörige Green'sche Funktion nach demselben Konzept berechnet und erhielten dieselbe Gleichung zur Bestimmung der Pole wie PZ. Offenbar ist demnach das Abbrechen einer Hierarchie von Integralgleichungen äquivalent zu einer gewissen Partialsummation.

Weiterhin haben wir aus der Lage der Pole unserer Green'schen Funktion (mit renormierter Wechselwirkung) qualitative Schlüsse gezogen über die Gestalt des $\mathrm{Im}\langle G(k) \rangle$ entlang der reellen Achse. Es stellte sich heraus, daß für große positive Energien im wesentlichen nur ein Pol beiträgt, der in der Nähe der reellen Achse liegt. Es

erwies sich als sinnvoll, in diesem Energiebereich von Quasiteilchen zu sprechen, deren räumliche Ausdehnung definiert ist durch das Volumen, in dem die Wellenfunktion eines Elektrons kohärent ist. Diese Volumina sind gegeben durch die Imaginärteile der Polstellen, und um so größer, je geringer der Einfluß der unregelmäßig angeordneten Streuzentren ist. Speziell im perfekten Kristall ist das Kohärenzvolumen unendlich, die Quasiteilchen unendlich ausgedehnt. Im Vakuum werden die Quasiteilchen zu unendlich ausgedehnten Teilchen (Freie Elektronen).

Für negative Energien in der Nähe des gebundenen Zustands ist die Wechselwirkung des Elektrons mit den Streuzentren stark. Die Gleichungen lassen dann eine einfache physikalische Interpretation der Pole nicht mehr zu. $\langle G(k) \rangle$ hat dann im allgemeinen unendlich viele Pole, die in charakteristischer Weise in der komplexen k-Ebene verteilt sind. Davon tragen nur diejenigen, die nicht zu weit von der reellen Achse entfernt sind, zu $\mathrm{Im}\langle G(k) \rangle$ wesentlich bei.

Für $\langle \varepsilon_2(\omega) \rangle$ haben wir im Rahmen unseres Modells einen Ausdruck (V.17) hergeleitet, der nahelegt, daß die im Kristall wohldefinierte k-Auswahlregel für optische Dipolübergänge in gewissen Grenzen in amorphen Stoffen mit gut definierter Nahordnung gültig bleibt, umso mehr, je geringer die Störung der Gittersymmetrie ist.

Nicht alle Schlüsse konnten wir streng herleiten. Denn trotz unseres einfachen Modells und der einschneidenden Näherungen bleiben die mathematischen Ausdrücke noch sehr kompliziert. Eine weitere Vereinfachung, die darin besteht, daß sich punktförmige Streuzentren beliebig nahe kommen dürfen, lieferte zwar analytisch leicht lösbare Gleichungen, Jedoch schienen die Ergebnisse relativ unphysikalisch zu sein. Es ist dies tatsächlich das einzige dreidimensionale Modell eines amorphen Stoffes, das in der Literatur bis jetzt behandelt wurde.[10,13,27]

Mehr ins einzelne gehende physikalische Aussagen lassen sich mit der Methode der Green'schen Funktionen erst dann machen, wenn es gelungen ist, durch ein geeignetes Mittelungs und Resummationsverfahren dafür zu sorgen, daß die gemittelte Green'sche Funktion die Information über eine Nahordnung der Atome enthält. Optische Messungen zeigen nämlich, daß amorphe Stoffe in der Regel eine relativ wohldefinierte Nahordnung besitzen. Außerdem wäre es dann möglich, einen stetigen Übergang von der kristallinen zur amorphen Phase zu formulieren.

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. O. Madelung, der diese Arbeit ermöglichte und mit Interesse ihren Fortgang verfolgte. Ebenso möchte ich den Herren Dipl. Phys. B. Kramer, K. Maschke, J. Sak und Herrn Dr. J. Treusch danken für zahlreiche anregende und klärende Diskussionen.

Literaturverzeichnis

1 V.L. Bonch-Bruyevich
The Electronic Theory of Heavily Doped Semiconductors
Am. Elsevier Publ. Co.
New York (66)

2 S.F. Edwards Proc. Roy. Soc. 267, 518, (62)

3 " Phil. Mag 3, 1020, (58)

4 " Adv. in Phys. 16, 359, (67)

5 J.L. Beeby, S.F. Edwards
Proc. Roy. Soc 274, 395, (63)

6 J.L. Beeby " A 279, 82, (64)

7 " " A 302, 113, (67)

8 P. Phariseau, J.M. Ziman
Phil. Mag. 8, 1487, (63)

9 J.M. Ziman Proc. Phys. Soc. 88, 387, (66)

10 P. Lloyd " 90, 207, (67)

" " 90, 217, (67)

11 N.F. Mott Adv. in Phys. 16, 49, (67)

12 A.I. Gubanov
Quantum Electron Theory of amorphous Conductors
Consultants Bureau
New York (65)

13 F. Yonezawa Progr. Theor. Phys. 31, 357, (64)

F. Yonezawa, T. Matsubara
" 35, 357, (66)

" " 35, 759, (66)

14 J.C. Slater Phys. Rev. 81, 385, (57)

15 F. Herman, S. Skillman
Atomic Structure Calculations, Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J. (63)

16 P. Eckelt phys. stat. sol. 28, 307, (67)

17 R. Sandrock, J. Treusch
phys. stat. sol. 16, 487, (66)

18 A. Messiah
Quantum Mechanics I, North Holl. Amst. (65)

19 R.G. Newton Journ. Math. Phys. 1, 319, (60)

20 A. Messiah Quant. Mech. II (65)

21 P. Lloyd Proc. Phys. Soc. 86, 825, (65)

22 J. Treusch wird veröffentlicht

23 G. Harbeke phys. stat. sol. 27, 9, (68)

24 J. Tauc Optical Properties of Non-Crystalline Solids
wird veröffentlicht in
Optical Properties of Solids
F. Abelès North-Holl. Amst.

25 J. Stuke Vortrag auf der Frühjahrstagung des Halbleiterausschusses München 1969
wird veröffentlicht in
Halbleiterprobleme IX Vieweg Braunschweig (69)

26 L. Ballentine Diss. Univ. of Cambridge (65)

27 B. Kramer Diss. Marburg (69)

28 N.H. Fletcher Proc. Phys. Soc. 91, 724, (67)

29 I.M. Lifshitz Adv. in Phys. 13, 483, (64)

Lebenslauf

Am 6. September 1942 wurde ich in Hanau als Sohn des Physikers Dr. Hans Thomas und seiner Ehefrau Dr. Hedwig Thomas,geb. Schubert, geboren. Dort besuchte ich von Ostern 1949 bis Ostern 1953 die Grundschule und anschliessend die Hohe Landesschule, an der ich am 1. März 1962 die Reifeprüfung bestand. Im Sommersemester 1962 begann ich das Studium der Physik an der Philipps-Universität in Marburg. Im Februar 1964 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im Februar 1966 die Diplom-Fächerprüfung ab. Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. O. Madelung fertigte ich anschließend eine Diplomarbeit im Institut für Theoretische Physik II an mit dem Titel:"Zur Berechnung des Energiespektrums der Elektronen in einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter", die ich am 15. 8. 1967 beendete. Im gleichen Institut entstand die vorliegende Dissertation.